N° d'ordre : 293.

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-CLAUDE SAPET
Licencié ès-Sciences
Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉCOULEMENT DES PHASES ADSORBÉES ENRICHISSEMENT DES MÉLANGES GAZEUX BINAIRES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 7 décembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. Ch. EYRAUD — Président,

S. TEICHNER
R. COHEN-ADAD — Examinateurs.
C. FREJACQUES

LYON - 1962

N° d'ordre : 293.

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-CLAUDE SAPET
Licencié ès-Sciences
Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉCOULEMENT DES PHASES ADSORBÉES ENRICHISSEMENT DES MÉLANGES GAZEUX BINAIRES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Soutenues le 7 décembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. Ch. EYRAUD — Président,

S. TEICHNER
R. COHEN-ADAD
C. FREJACQUES — Examinateurs.

LYON - 1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, EYRAUD Henri.

Doyen

M. BRACONNIER Jean

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie		CHOPIN	Chimie biologique
	DEJARDIN	Physique Générale		CUEILLERON	Chimie
	COURTY	Chimie-Physique		BRACONNIER	Méthodes mathématiques de la physique
	PRETTRE	Chimie Industrielle		EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie		SARAZIN	Physique nucléaire
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée		PERES	Physiologie
	PARIS	Chimie minérale		MESNARD	Electronique
	AUMERAS	Chimie		GRANDMONTAGNE	Physique
	COLONGE	Chimie organique		BOIDIN	Botanique
	FLANDRIN	Géologie appliquée		BOUTILLIER	Minéralogie
	JANIN	Physique expérimentale		LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	BERNARD	Physique industrielle		DREUX	Chimie organique
	DUFAY Jean	Astronomie		TEICHNER	Chimie industrielle
	NIGON	Zoologie expérimentale		PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	GAUTHIER Henri	Géologie générale		DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
	VIRET	Géologie générale		MERLIN	Chimie analytique
	WAUTIER	Zoologie		FRAISSE	Mathématiques

Professeurs sans chaire

MM.	GAUME	Physique		DAVID Louis	Géologie générale
	PHILBERT	Physique nucléaire		GAUTHIER Jean	Chimie
	COHEN-ADAD	Chimie		LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	DEPRAZ	Physique nucléaire		UZAN	Physique S.P.C.N.
	FERON	Mathématiques		CHENEVOY	Géologie appliquée
	LAFORGUE	Physique			

Maître de Conférences

Mlle	MAITROT	Physique		LEFEBVRE	Mathématiques
MM.	CHANEL	Psychophysiologie		d'INCAN	Physique
	ASCH	Physique		PERNET	Mathématiques
	GINET	Zoologie	Mlle	GAUTHERON	Chimie biologique
	MAURY	Mathématiques		BERGEON	Physique C.S.U.
	MICHEL	Minéralogie		MATHIEU	Mécanique des fluides (Ecole Centrale)
Mme	ERICSON	Physique générale		LUBET	Physiologie
	GEVIN	Géologie générale		OUCET	Biologie végétale
	PONASSE	Mathématiques		ERBEIA	Physique
	MARTEL	Mécanique		DESCOTES	Chimie organique
	CHERY	Physique		PICARD	Mathématiques

Maître de Conférence adjoint

M. PIERRON Chimie

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A mon Maître,

Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD.

A mes Parents

A ma Femme

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0002

AVANT-PROPOS

La diffusion des gaz dans des milieux poreux à structure fine a fait l'objet de très nombreuses études. Elle est en particulier à la base d'un procédé appliqué à la séparation des isotopes, plus spécialement ceux d'uranium. Les lois qui régissent l'écoulement d'un gaz parfait ont pu être établies théoriquement et vérifiées expérimentalement de façon satisfaisante.

Par ailleurs de nombreux dispositifs industriels mettent en jeu la diffusion d'une vapeur à travers un corps poreux. C'est le cas des réacteurs catalytiques, des unités d'adsorption et parfois des barrières de séparation par diffusion gazeuse. On admet alors l'existence - outre le flux purement gazeux - d'un débit supplémentaire dû à la mobilité des molécules adsorbées à la surface des pores. Il n'existe actuellement aucune théorie générale concernant la dynamique des phases adsorbées qui soit susceptible de rendre compte des résultats expérimentaux. Ceci peut s'expliquer par la grande complexité du phénomène d'adsorption et les difficultés, tant théoriques qu'expérimentales, pour apprécier la participation du flux en phase adsorbée au débit total.

Le sens attribué aux termes gaz et vapeur dépend du phénomène étudié. Quand il s'agit de problèmes de compressibilité, il est d'usage de considérer comme une vapeur un fluide dont le comportement ne peut plus être représenté par la loi des gaz parfaits. Quand la surface développée de l'interface gaz-solide qui limite le fluide est d'un ordre de grandeur important, en regard du volume lui-même, la phase adsorbée ne peut être négligée pour définir l'état du système. Dans ce cas, le terme vapeur sera préféré à celui de gaz. Enfin, il en est de même dans les problèmes d'écoulement d'une phase gazeuse s'accompagnant de migration non négligeable d'un adsorbat mobile.

Au cours de notre travail, nous avons tenté d'élucider les mécanismes qui président à la diffusion des molécules adsorbées.

En premier lieu, il semble nécessaire d'avoir une bonne connaissance du phénomène d'adsorption lui-même. Dans ce but nous avons fait appel aux différentes techniques qui permettent de définir les caractéristiques texturales du corps poreux et ses affinités pour les vapeurs considérées. L'interface solide-vapeur présente certaines propriétés thermodynamiques qu'il est important de préciser.

L'étude de la dynamique des phases adsorbées nous a amené à imaginer divers dispositifs expérimentaux appropriés. Leur utilisation à la séparation de quelques hydrocarbures et isotopes nous a permis une meilleure connaissance du phénomène de diffusion.

Ce travail a été poursuivi dans le laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur Charles EYRAUD, à qui nous devons une sincère gratitude pour l'intérêt avec lequel il nous a constamment guidé. Il ne nous a ménagé ni critiques, ni encouragements.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'aide matérielle et technique du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous tenons à remercier plus particulièrement Monsieur FREJACQUES, Chef du département de Physico-chimie, Monsieur MASSIGNON, adjoint au chef du département de Physico-Chimie qui nous a constamment conseillé et Monsieur PLURIEN. Que Monsieur NIEF, Chef de la section Spectrométrie de masse et ses collaborateurs trouvent ici nos remerciements pour les nombreux dosages qu'ils ont acceptés de faire pour nous.

Nous ne saurions oublier tous nos camarades de laboratoire pour leur contribution amicale en particulier Monsieur DANEYROLLE, Maître-Assistant, et Monsieur MAY.

Nous remercions Messieurs les Professeurs Charles EYRAUD, S. TEICHNER, R. COHEN-ADAD et Monsieur FREJACQUES d'avoir accepté de faire partie de notre jury.

INTRODUCTION

Le phénomène de diffusion d'un gaz permanent ou d'une vapeur a fait l'objet de nombreuses études qui ont permis de préciser les mécanismes régissant l'écoulement d'un fluide à travers un corps poreux. Il est utile de rappeler l'essentiel des résultats acquis avant de restreindre l'exposé à la diffusion en phase adsorbée.

I - ECOULEMENT D'UNE PHASE GAZEUSE DANS UN CORPS POREUX -

Pour caractériser l'écoulement d'un gaz permanent à travers un corps poreux, il est nécessaire d'attribuer au matériau une texture théorique simple, telle que :

a) Assemblage de capillaires cylindriques identiques, associés en parallèle.

b) Association série-parallèle de capillaires à deux ou plusieurs rayons.

On définit dans les deux cas la perméabilité $K_T = \frac{G}{\Delta P}$ rapport du débit massique ou molaire à la différence de pression entre les deux faces du matériau.

I.1 - Cas d'un capillaire unique.

Pour rendre compte du comportement hydrodynamique d'un capillaire dans un domaine de pression "intermédiaire", SAMESHIMA [1] a proposé une équation générale résultant d'une combinaison linéaire des lois de Poiseuille et de Knudsen :

$$K_T = A \frac{r^4}{l} \overline{P} + \gamma B \frac{r^3}{l} \qquad (1)$$

avec :

$$A = 5,236\ 10^2 \ \frac{1}{\eta}$$

$$B = 2,05\ 10^4 \ \sqrt{\frac{T}{M}}$$

K_T étant exprimé en mole.10^{-7} par centimètre carré de surface, par centimètre de mercure (ΔP), par centimètre de mercure ($\overline{P}$) et par minute : γ est le coefficient de glissement de Maxwell, égal ou inférieur à l'unité suivant la pression moyenne.

Lorsque le libre parcours moléculaire moyen est important vis-à-vis du rayon du capillaire, le deuxième terme est prépondérant. Dans le cas contraire la relation précédente se réduit au premier terme.

I.2 - Association de capillaires quelconques.

Le cas particulier de capillaires périodiquement étranglés peut se ramener à un assemblage parallèle de m pores identiques, constitués chacun de n sections distinctes. ADZUMI [2] définit une perméabilité théorique par la relation :

$$K_T = A\,\bar{P} \sum_{o}^{n} \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=m} \frac{l_i^4}{r_i}} + \gamma\, B \sum_{o}^{n} \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=m} \frac{l_i}{r_i^3}} \qquad (2)$$

Les résultats expérimentaux définissent un rayon moyen de pore calculé à partir de l'expression :

$$K_T = A\,\bar{P}\, n \frac{\bar{r}^4}{l} + \gamma\, B\, n \frac{\bar{r}^3}{l} \qquad (3)$$

I. 3 - Diffusion sous l'effet d'un gradient thermique.

Récemment GILLILAND, BADOUR et ENGEL [3] ont préconisé une méthode d'étude basée sur l'écoulement isobare sous l'influence d'un gradient de température. La relation entre la perméabilité K_T d'un écoulement isotherme et la perméabilité K_p d'un écoulement isobare pour un gaz permanent a été explicitée par KENNARD [4] :

$$K_p \frac{\sqrt{M T_m^3}}{P} = \frac{1}{2} K_T \sqrt{MT} \qquad (4)$$

II - ECOULEMENT D'UNE VAPEUR -

L'adsorption qui prend naissance à l'interface gaz-solide complique considérablement le régime d'écoulement décrit ci-dessus. De nombreux auteurs ont mis en évidence des effets positifs ou négatifs sur le transfert de masse, suivant le couple solide-vapeur étudié, les pressions relatives et la température.

II. 1 - Régime permanent.

HODGIN, FLOOD et DACEY [5] TOMLINSON et FLOOD [6], CARMAN [7] RUTZ et KAMMERMEYER [8] expérimentent en écoulement permanent isotherme au moyen d'un perméamètre classique. La connaissance des pressions amont et aval P_1 et P_2, des concentrations superficielles de l'adsorbat C_1 et C_2, de la géométrie du solide et de la participation de la phase adsorbée au débit global permet de définir un coefficient de diffusion superficielle.

HAUL [9] limite ses expériences au cas des liquides à très faible tension de vapeur. Ces essais consistent à fixer un échantillon poreux sur un fléau de balance, l'une des extrêmités du solide étant mouillée par une goutte de la phase liquide. La participation de la diffusion en phase gazeuse doit être considérée comme négligeable dans ce cas.

VICKE et KALLENBACH [10] réalisent la diffusion d'une vapeur entre deux récipients contenant un mélange gazeux à la même pression totale. Les différences de pression partielle des constituants conditionnent les écoulements respectifs.

Paul EYRAUD [14] a réalisé des dispositifs ingénieux qui mettent en oeuvre des différences très faibles de pression ou de concentration. Il a pu ainsi étudier plus particulièrement le comportement de la première couche adsorbée.

II. 2 - Régime non permanent.

Les méthodes d'étude en régime non permanent (et notamment celle du time-lag) ont été largement utilisées par BARER et STRACHAN [11]. GOUNOT [12] s'est servi d'un perméamètre à volume constant imaginé par VICKE et WOLLMER [13].

II. 3 - Equations proposées.

Une théorie générale cohérente fait actuellement défaut. De nombreux paramètres doivent être considérés comme l'hétérogénéité de surface, éventuellement des interactions solide-vapeur, et d'une façon plus générale, les propriétés thermodynamiques de l'adsorbat en fonction de la concentration superficielle et de la température. Les différentes équations proposées jusqu'ici pour rendre compte du comportement hydrodynamique de l'interface ont été obtenues en considérant la phase adsorbée comme un gaz à deux dimensions :

Equation de JONES [15] :

$$G = 4\,n\,\pi\,\frac{r^2}{l}\,\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}\int_{c_1}^{c_2} f(c)\,dc \qquad (5)$$

où $f(c)$ est la fraction des molécules qui diffusent.

Equation de RUSSEL [16] :

$$G = \frac{h}{C_R}\,\frac{C^2}{P}\,\frac{dP}{dl}$$

avec C_R = coefficient de résistance à l'écoulement

$$C_R = C'_{R_o}\,\sqrt{T}\,e^{E/RT}$$

où E est l'énergie d'activation.

HILL [17] propose plusieurs équations de diffusion qui tiennent compte de la nature de l'adsorption.

II.4 - Orientation de notre étude.

A la lumière de tous ces travaux, nous nous sommes attachés à préciser l'état physique de l'interface solide-vapeur, surtout au voisinage de la monocouche. Les mesures de débits ont été effectuées en mettant en oeuvre des différences de pression ou de concentration aussi faibles que possible. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, l'effet intégré du processus de diffusion ne permet pas d'analyser les mécanismes élémentaires le long des capillaires.

Nous avons d'autre part essayé d'exploiter le phénomène de diffusion en phase adsorbée pour séparer soit des hydrocarbures isomères, soit des isotopes.

Le plan général adopté est le suivant :

Chapitre I - Techniques expérimentales et matières premières.

Chapitre II - Etude de l'adsorption.

Chapitre III - Etude de la diffusion.

Chapitre IV - Etude de la séparation :

a) d'hydrocarbures isomères.

b) de molécules isotopiques.

Conclusion -

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES ET APPAREILLAGE

I - ETUDE TEXTURALE DES CORPS POREUX -

Trois méthodes indépendantes nous ont permis de connaître les caractéristiques texturales des corps poreux étudiés, et plus particulièrement le rayon de pore moyen, le spectre de distribution des rayons de pore, la surface spécifique et la géométrie réelle.

I. 1 - Détermination du rayon de pore moyen par perméamétrie à l'azote.

Le perméamètre schématisé sur la figure 1 comprend une vanne pointeau (VS) qui règle le régime hydrodynamique au niveau du corps poreux CP, un manomètre absolu MA, un manomètre différentiel M D à l'huile de silicone et un débitmètre D. En portant la perméabilité K_τ en fonction de la pression moyenne $\bar{P}$ on obtient une droite, conformément à l'équation (3).

$$K_\tau = A\,\bar{P}\,n\frac{\bar{r}^4}{l} + \gamma\,B\,n\frac{\bar{r}^3}{l} \qquad (3)$$

L'ordonnée à l'origine et la pente fournissent la valeur du rayon de pore moyen connaissant celle des coefficients A, B et γ pour le gaz considéré.

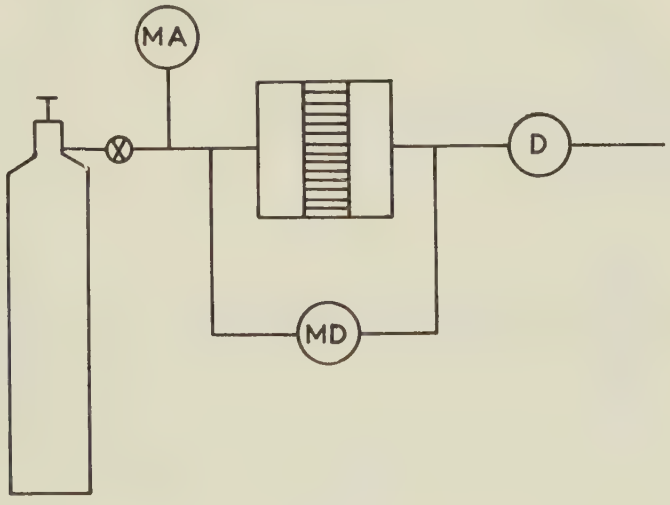


Figure 1 - Perméamètre en régime permanent.

I. 2 - Détermination de la surface spécifique et de la répartition des rayons de pores du matériau.

A l'aide de la thermobalance UGINE EYRAUD, dont l'adaptation est décrite plus loin, on peut établir les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à la température de l'azote liquide.

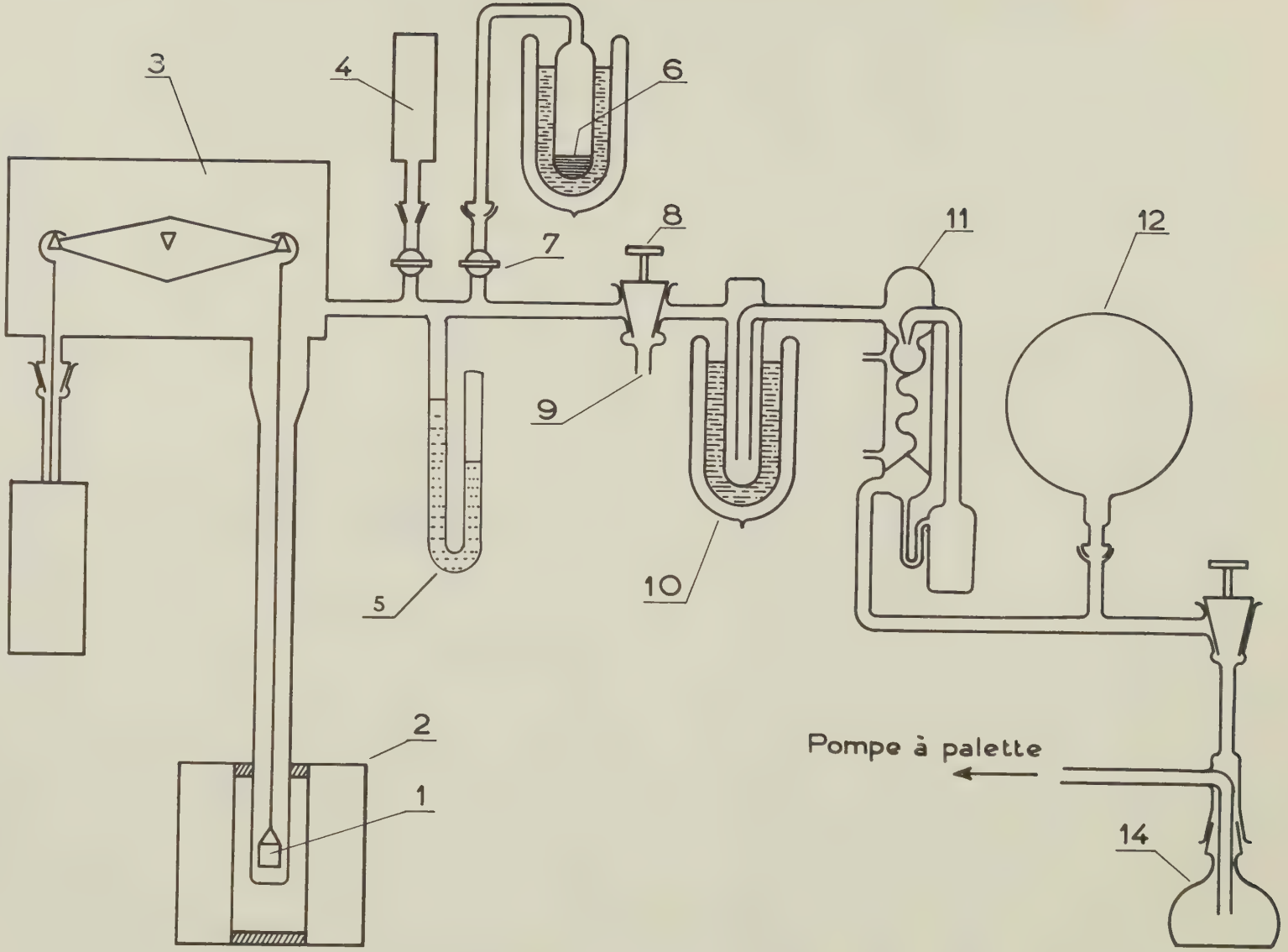


Figure 2

L'équation de BRUNAUER, EMMETT et TELLER [18] appliquée à la première partie de l'isotherme :

$$\frac{P}{v\,(P_o - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c}\,\frac{P}{P_o} \qquad (7)$$

donne la valeur du volume v_m correspondant à une monocouche adsorbée. La connaissance de la section moyenne de la molécule à l'état adsorbé permet alors de calculer la surface spécifique.

En appliquant la méthode de calcul de PIERCE [19] à l'isothérme de désorption on obtient le spectre de répartition des rayons de pore.

I. 3 - Microscopie électronique.

Nous avons utilisé le microscope PHILIPS E. M. 100 et fait appel à la technique de la double réplique collodion-carbone. L'objet examiné se trouve ainsi auto-ombré.

II - ETUDE DU PHENOMENE D'ADSORPTION -

Pour étudier l'adsorption de vapeur sur nos échantillons poreux, la thermobalance électronique UGINE EYRAUD [20] a encore été notre principal instrument de travail. Un dispositif permettant de faire un vide poussé et d'introduire des quantités déterminées de vapeur lui était adjoint.

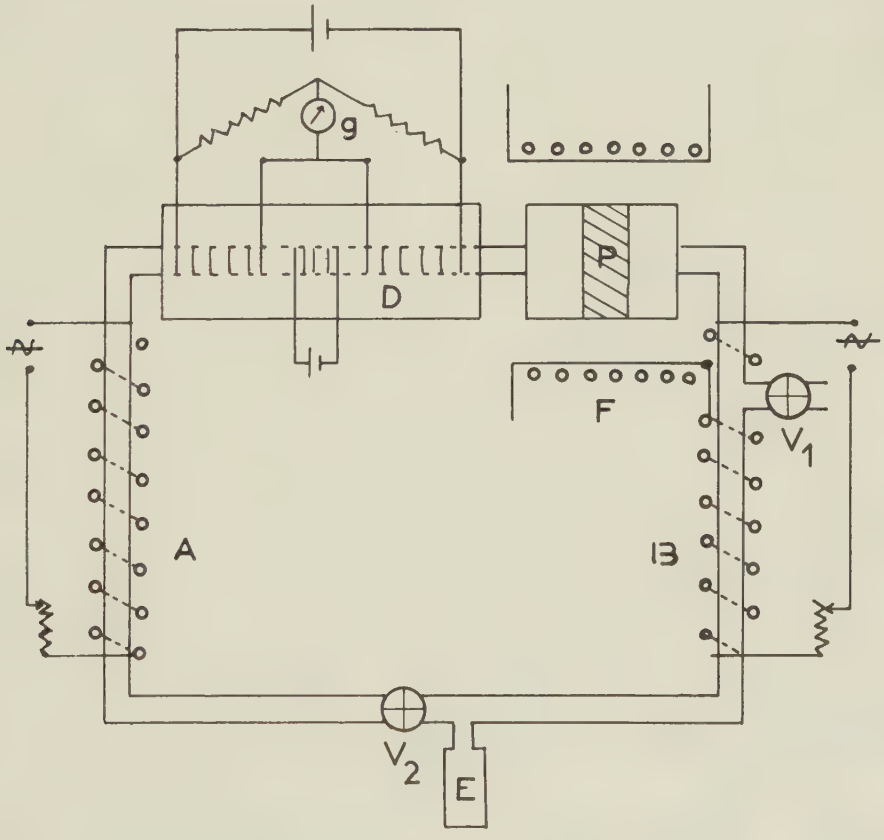


Figure 3 - Circulateur par thermosiphon.

II.1 - Description de l'appareil (fig. 2).

a) Production du vide.

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure 11. Une réserve de vide 12 permet, une fois le vide limite de la pompe à palettes atteint, de ne faire fonctionner que la pompe à diffusion.

Un piège à azote liquide 10 évite la diffusion de la vapeur de mercure vers le coffre.

b) Atmosphère conditionnée.

Après désorption par le jeu du robinet 8, la thermobalance peut être isolée de la rampe à vide. Entre ce robinet et le coffre de la balance s'intercalent une jauge PIRANI 4, une ampoule 6 renfermant le produit à adsorber, et un manomètre absolu 5. En ouvrant le robinet 7, on établit dans la balance la pression voulue.

II.2 - Utilisation.

Le corps poreux 1 est suspendu au fléau par un fil de platine. A l'intérieur du tube laboratoire, nous disposons, suivant les cas, soit d'un four 2, soit d'un vase Dewar pour les expériences à basse température. Un régulateur assure une température constante du four pendant toute la manipulation.

III - ETUDE DU PHENOMENE DE DIFFUSION -

Nous avons précisé en introduction qu'il était important que la différence de pression entre les deux faces du corps poreux soit aussi faible que possible. Nous avons donc imaginé un appareil convenable, basé sur le principe de la convection naturelle, pour réaliser l'écoulement de vapeur (21).

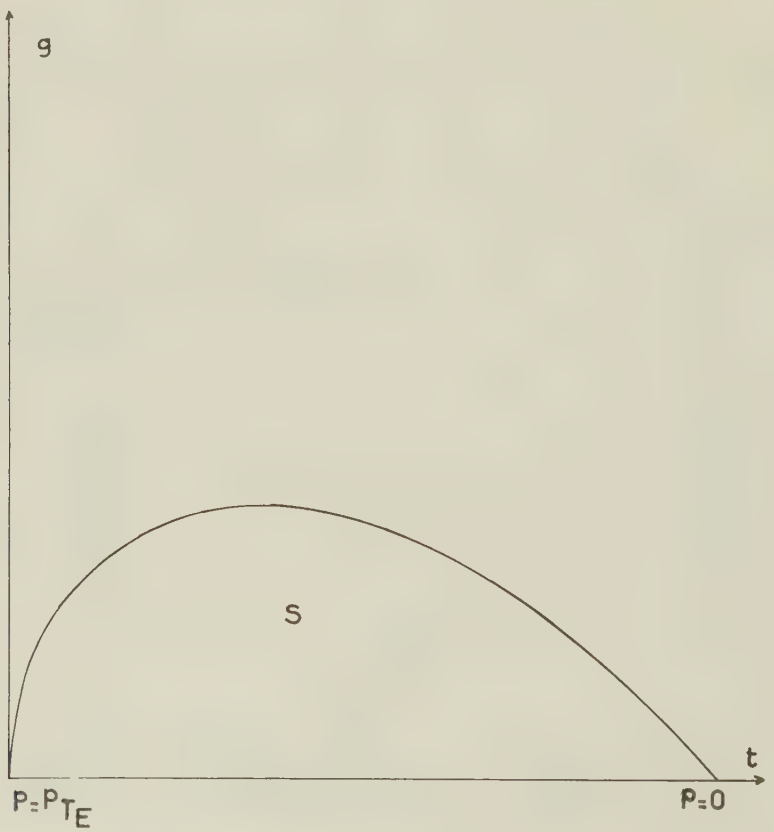


Figure 4

Dans un circuit métallique (fig. 3) sont intercalés d'une part le corps poreux et d'autre part un débitmètre thermique D. A. M. Les branches A et B de ce circuit sont portées à des températures différentes T_1 et T_2. La différence de pressions entre les deux faces du matériau étudié est donnée par l'expression :

$$\Delta P = h \rho_o \frac{P}{760} T_o \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (8)$$

Dans cette formule h est la hauteur des branches verticales A et B, ρ_o la densité de la vapeur à T_o et P la pression moyenne dans l'appareil.

Les indications g fournies par le débitmètre thermique D sont proportionnelles au débit massique G du gaz : $g = k G$. La perméabilité K_T se déduit donc des indications fournies par le débitmètre et de la mesure des températures T_1 et T_2. La pression P dépend de la température de l'évaporateur, point le plus froid du circuit gazeux.

Par l'intermédiaire de la vanne V_1 cet appareil de circulation par thermosiphon est raccordé à une installation de vide. La vanne V_3 est utilisée pour vérifier l'étalonnage du débitmètre. En fermant V_2 et en refroidissant progressivement E, le gaz contenu dans la portion V_2 A D traverse le débitmètre. Par intégration de la courbe donnant g en fonction du temps (fig. 4) on peut déceler une variation éventuelle de sensibilité du débitmètre. Cette évolution de l'étalonnage est fournie par le rapport des surfaces S et S' comprises entre l'axe des abscisses et les courbes $g = f(t)$ et $g' = f'(t)$ obtenues au cours de deux expériences successives réalisées dans les mêmes conditions de température et de pression.

$$\frac{k}{k'} = \frac{S}{S'}$$

Un four F entoure le corps poreux et permet de faire varier sa température. Les indications du débitmètre sont enregistrées à l'aide d'un potentiomètre MECI. On peut donc avant toute mesure vérifier que le régime permanent est atteint.

IV - SEPARATEURS ET ANALYSEURS -

Suivant les cas nous avons choisi l'un des trois types de séparateurs suivants :

IV. 1 - Pression de fonctionnement supérieure à la pression atmosphérique.

Le mélange azote-hydrocarbures lèche la paroi poreuse. Une partie seulement diffuse. On analyse sa composition. Il nous a fallu réaliser un mélange constant à une pression d'admission aussi stable que possible. De telles conditions n'ont pu être satisfaites que par l'utilisation d'un petit gazomètre rempli 12 heures avant le début de l'opération (fig. 5).

Des vannes pointeaux permettent de régler le flux amont de la phase directe et le flux enrichi. La différence de pression entre les deux faces du corps poreux est indiquée par un manomètre métallique BOURDON.

Le chromatographie en phase vapeur permet d'analyser de façon sûre et rapide les phases amont et aval. Nous avons choisi comme gaz porteur l'hydrogène, et comme détecteur une cellule à catharomètres. On utilise deux colonnes montées en parallèle : l'une constituée d'un tamis moléculaire LINDE 5 A permet la détection des gaz permanents, l'autre composée de cellite C 22 (30-60 mesh) imprégnée de squalane sépare les hydrocarbures.

Afin de ne pas troubler la stabilité du régime de diffusion, le dispositif suivant de prélèvement a été retenu : (fig. 5). L'ensemble de quatre robinets à quatre voies constitue deux ampoules T et E balayées respectivement par la phase témoin et la phase enrichie. En manoeuvrant les robinets 1 et 4 on peut isoler ces ampoules ; les robinets 2 et 3 permettent alors d'entraîner par l'hydrogène, jusqu'au détecteur, le mélange prélevé.

IV. 2 - Pression de fonctionnement égale à la pression atmosphérique : circulation par thermosiphon (22) figure 6.

On réalise par convection naturelle de part et d'autre de la membrane deux circulations indépendantes de deux mélanges gazeux de compositions distinctes, constitués d'azote et d'une vapeur déterminée. Les pressions partielles de la vapeur dans chaque circuit sont maintenues égales à

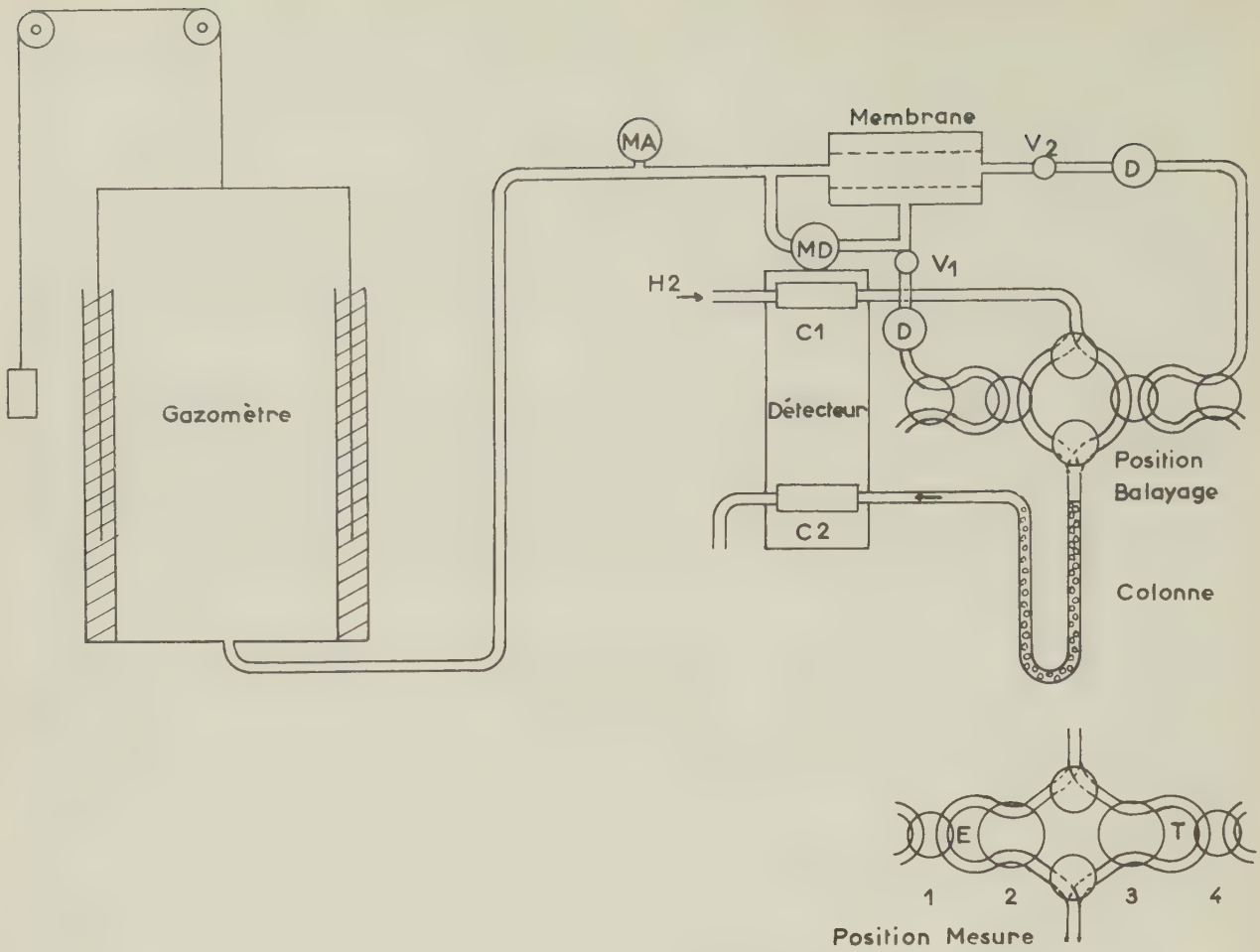


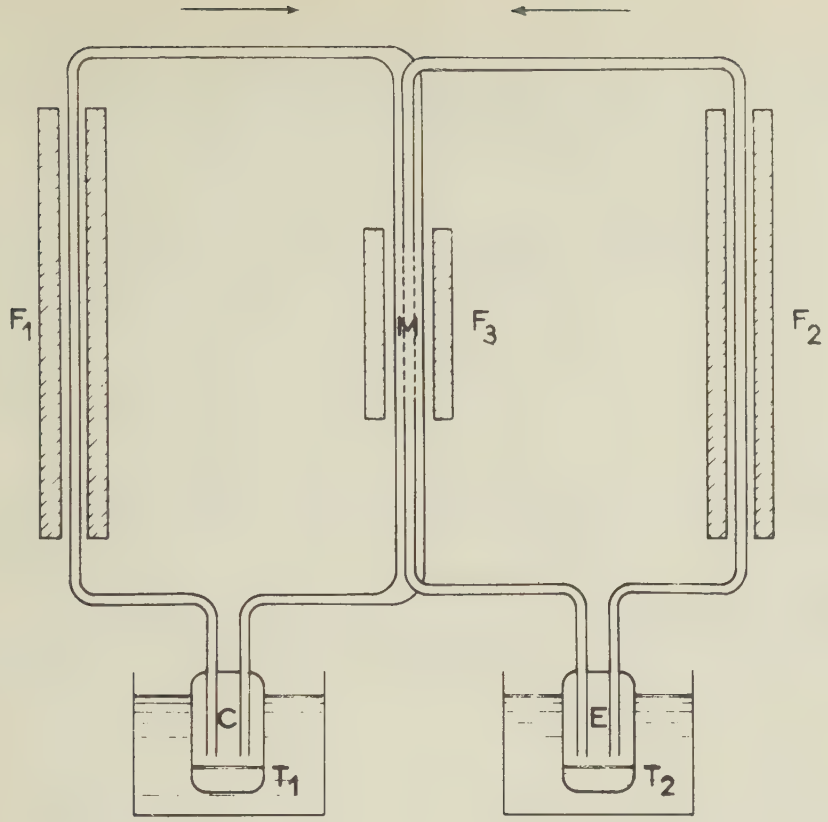
Figure 5

P_1 et P_2 par un choix convenable des températures des deux récipients thermostatés T_1 et T_2. La pression totale dans chaque circuit est la même. La vapeur diffusée est condensée dans C, puis analysée en fin d'opération.

IV. 3 - Pression de fonctionnement inférieure à la pression atmosphérique : circulation par pompe et piège (fig. 7).

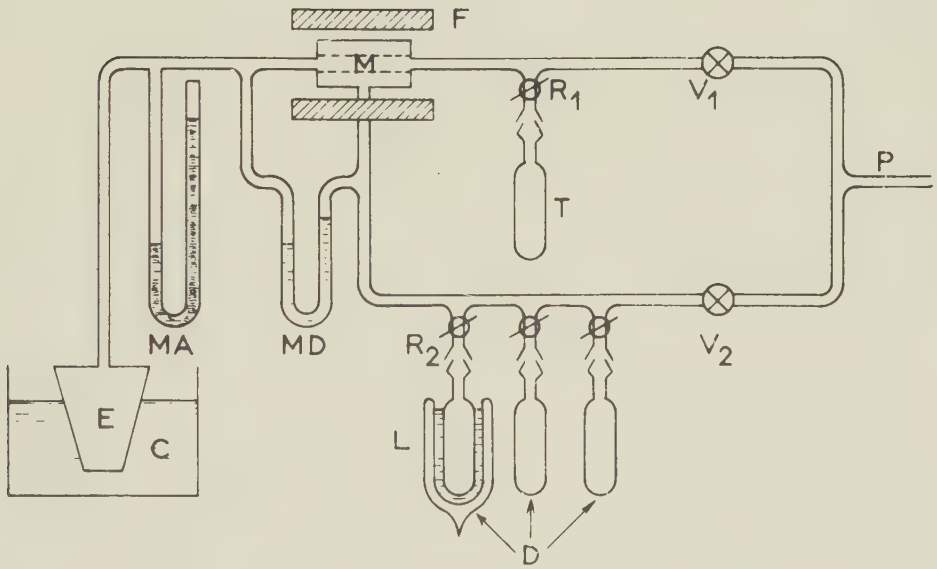
Les conditions hydrodynamiques au niveau de la membrane sont régies par la température de l'évaporateur E et le réglage des vannes V_1 et V_2. Elles sont déterminées au moyen d'un manomètre absolu M A et d'un manomètre différentiel M D à l'huile de silicone. Le récipient thermostaté C sert également de calorimètre à compensation électrique quand il s'agit de mesurer le débit total de fluide. Les prélèvements sont réalisés au moyen de pièges à air liquide, par réglage simultané des robinets R_2 et V_2, ou R_1 et V_1, en prenant soin de maintenir constante la différence de niveaux dans le manomètre M D.

Dans ces deux derniers dispositifs nous avons garni l'évaporateur d'eau naturelle, considérée comme mélange isotopique. La concentration en molécules D H O est 0,030 % molaire. L'analyse de nos échantillons a été effectuée au C.E.N. de SACLAY. Après réduction du mélange H_2O-DHO dans un four à uranium, le rapport $\frac{[D]}{[H]}$ est déterminé par spectrométrie de masse. Ce rapport est de l'ordre de 150 ppm. Il est déterminé à $\pm \frac{1}{1.000}$.



M membrane
F_1 F_2 F_3 enveloppes chauffantes
E évaporateur
C condenseur
T_1 T_2 thermostats

Figure 6



L air liquide
V_1 V_2 vannes de réglage
P canalisation de pompage
D prélèvement du gaz diffusé
T prélèvement du gaz témoin

F enveloppe chauffante
C calorimètre
MA manomètre absolu
MD manomètre différentiel

Figure 7

V - MATIERES PREMIERES UTILISEES -

Les hydrocarbures utilisés sont donnés par le fabricant comme étant purs à 96 % : ce sont le n-butane, le n-pentane et l'iso-pentane ou Méthyl-2-butane.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'ADSORPTION

Avant d'étudier le phénomène d'adsorption lui-même, il convient de préciser les caractéristiques des deux membranes poreuses qui ont été utilisées. Elles se présentent sous une forme cylindrique.

La membrane A est en alumine α frittée à haute température.

La membrane B qui a subi un frittage moins énergique que la précédente est en alumine ϑ (un examen aux rayons X indique toutefois la présence de traces de variété α).

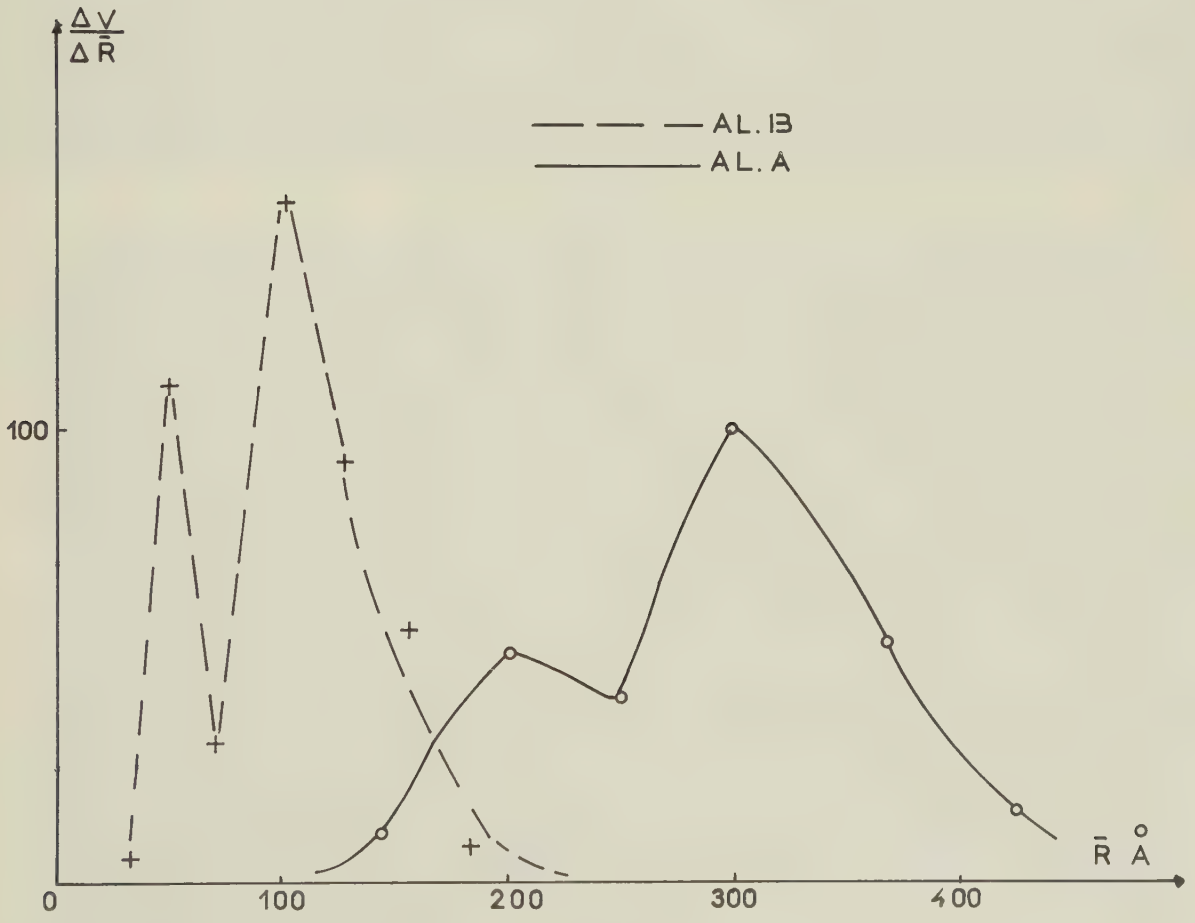


Figure 8

I - PROPRIETES TEXTURALES DES MEMBRANES -

I.1 - Caractéristiques de la membrane A.

Les mesures d'adsorption d'azote à basse température indiquent une surface spécifique :

$$S = 8\ m^2/g$$

et une répartition de rayon de pores représentée sur la figure 8.

Les mesures de perméamétrie à l'azote fournissent un rayon moyen de 300 Å et une perméabilité spécifique K_{T_o}, extrapolée pour une pression nulle, de 250.10^{-7}.

L'examen microscopique (fig. 9) montre des pores assez réguliers et répartis de façon homogène.

De l'ensemble de ces résultats et examens, on peut conclure que l'alumine A possède une texture assez régulière et que les pores de rayons inférieurs à 200 Å sont borgnes et ne participent pas au débit.

I.2 - Caractéristiques de la membrane B.

Nous avons affaire à un solide de surface spécifique plus élevée :

$$S = 65\ m^2/g.$$

L'isotherme de désorption fournit le spectre de répartition de rayons de pores (fig. 8). Le pic observé pour r = 100 Å est compatible avec les résultats de perméamétrie à l'azote :

$$\bar{r} = 100\ \text{Å}$$

$$K_{T_o} = 180.10^{-7}$$

L'étude au microscope (fig. 10) fait apparaître une texture beaucoup plus fine que celle de l'alumine A.

II - THERMODYNAMIQUE DES PHASES BIDIMENSIONNELLES -

HARKINS [23] mettant en oeuvre des techniques expérimentales très spéciales, fut le premier à assimiler un film adsorbé à la surface d'un liquide à un fluide bidimensionnel.

En particulier les isothermes (P.V) présentent la même allure que ceux des fluides à trois dimensions. Il est malheureusement impossible d'appliquer les techniques expérimentales d'HARKINS et coll. a l'étude des solides poreux.

DE BOER [24] et très récemment YOUNG et CROWELL [42] ont rassemblé les différentes données thermodynamiques concernant l'adsorption des gaz et vapeurs sur un solide.

Rappelons les différentes équations dont nous aurons à nous servir au cours de cet exposé.

II.1 - Equations d'état des films adsorbés.

L'équation d'état d'un gaz parfait bidimensionnel s'écrit :

$$F\,A = R\,T \qquad (9)$$

où F = pression bidimensionnelle en dynes/cm,
A = surface en cm^2 disponible pour une molécule,
R = $8,31.10^7$ erg/° K/mole.

Deux autres équations d'état valables pour des gaz réels ont pu être établies, l'une par VOLMER [25] :

$$F(A - b_2) = RT \qquad (10)$$

l'autre analogue à celle de VAN DER WAALS :

Figure 9

Figure 10

$$\left(F + \frac{a_2}{A^2}\right)(A - b_2) = RT \qquad (11)$$

La pression bidimensionnelle F en dynes/cm se calcule à partir de l'équation de GIBBS :

$$n = \frac{P}{RT}\,\frac{(\partial F)}{(\partial P)} \qquad (12)$$

où n est le nombre de molécules adsorbées par centimètre carré et $R = 1,38\ 10^{-16}$ erg/°K/molécule. Elle conduit après intégration à l'expression :

$$F = N\,\frac{RT}{MS}\int_0^P \frac{m}{P}\,dP = \frac{RTm_o}{MS}\int_0^P \frac{\vartheta dP}{P} \qquad (13)$$

où m en mg/g est la quantité de fluide adsorbé, m_o en mg/g celle correspondant à la monocouche, $\vartheta = \frac{m}{m_o}$ le recouvrement, M en mg la masse moléculaire et S en cm^2/g la surface spécifique du corps poreux. La surface A, en cm^2, est donc donnée par :

$$A = \frac{MS}{Nm} = \frac{MS}{Nm_o\vartheta}$$

où N est le nombre d'Avogadro.

II.2 - Equations des isothermes.

Expérimentalement, il est possible de tracer la courbe $\vartheta = f\left(\frac{p}{p_o}\right)$. Dans chaque cas, nous avons cherché la relation mathématique correspondante la plus appropriée. Notre choix s'est limité aux deux équations suivantes.

La première semi-empirique a été proposée par KISELEV [26] et caractérise une adsorption monomoléculaire localisée :

$$\frac{\vartheta}{\frac{p}{p_o}(1 - \vartheta)} = K_1 + K_1 K_n \vartheta \qquad (14)$$

K_1 et K_n sont les constantes d'équilibre des interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat. Cette équation (14) se ramène à celle de LANGMUIR si $K_n = 0$. En portant dans l'équation (13) de GIBBS cette valeur de ϑ, l'intégration fournit les expressions suivantes :

$$F = \frac{RTm}{MS}\int_o^\theta \frac{1 + K_n\vartheta^2}{(1 - \vartheta)(1 + K_n\vartheta)}\,d\vartheta$$

$$F = \frac{RTm_o}{MSK_n}\left[\mathrm{Log}(1 + K_n\vartheta) - K_n\,\mathrm{Log}(1 - \vartheta) - K_n\vartheta\right]_o^\theta \qquad (15)$$

Cette relation (15) permet donc de déterminer une équation d'état. Suivant les valeurs du couple de constantes K_1 et K_n, on obtient les équations (9) ou (10).

La deuxième a été obtenue par DE BOER [24] et HILL L.T. [27] à partir de l'équation d'état (13). Elle rend compte d'une adsorption monomoléculaire non localisée.

$$\frac{p}{p_o} = \frac{\vartheta}{K_1(1 - \vartheta)}\,\exp\left(\frac{\vartheta}{1 - \vartheta} - K_2\vartheta\right) \qquad (16)$$

$$K_2 = \frac{2a_2 m}{RT} \qquad \text{et} \qquad m_o = \frac{1}{b_2}$$

K_1 est une constante d'intégration.

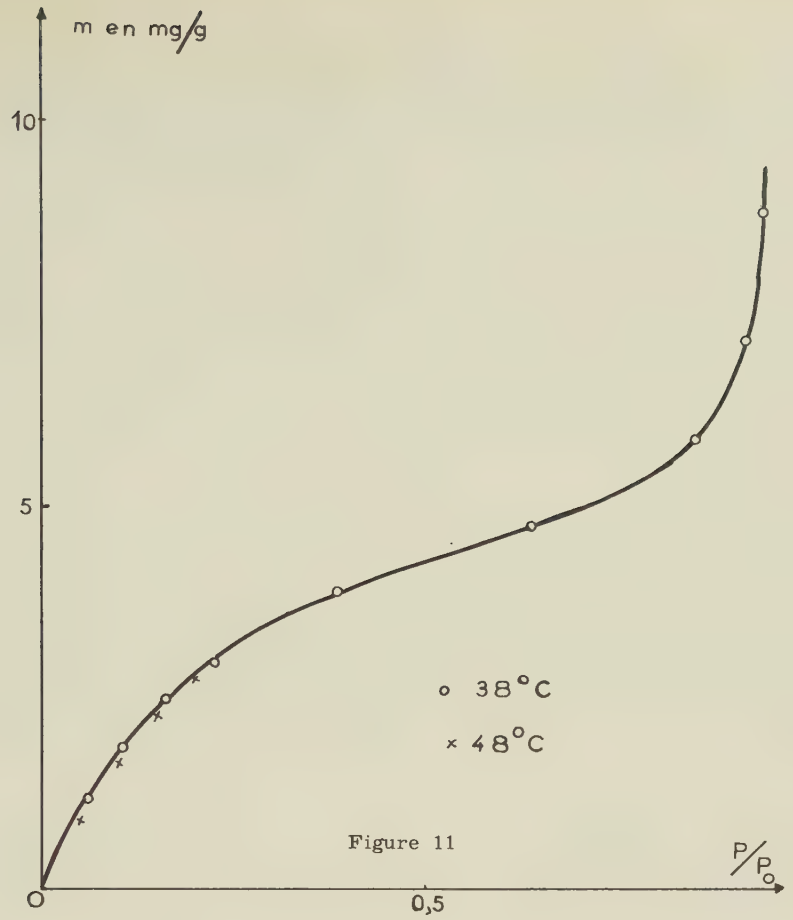


Figure 11

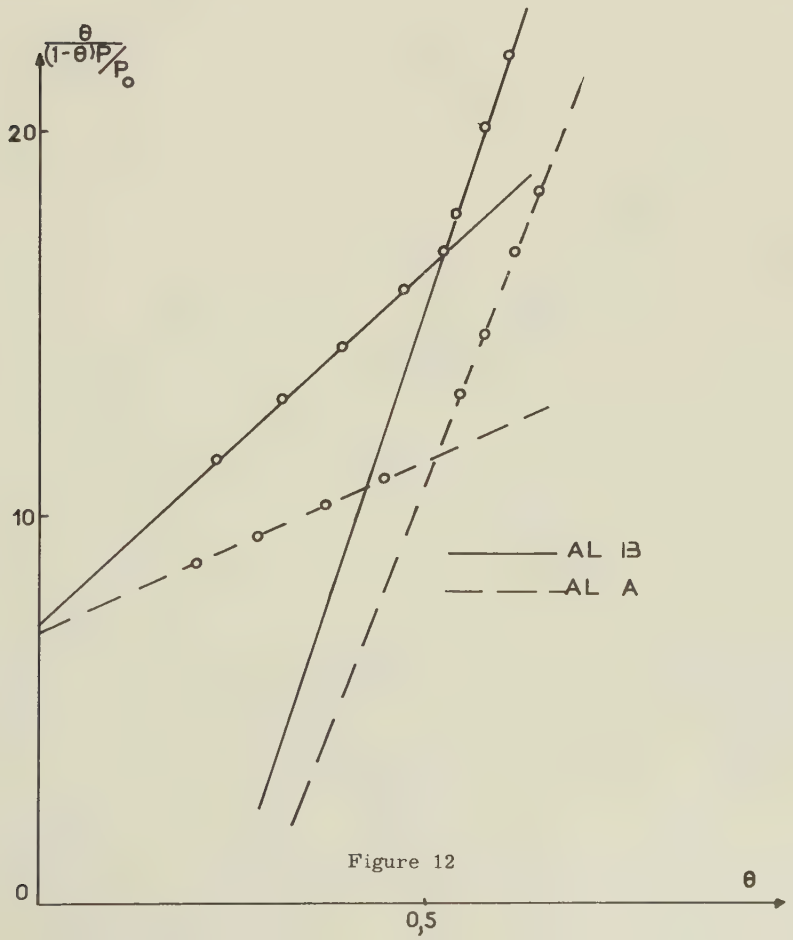


Figure 12

II. 3 - Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption.

Deux isothermes d'adsorption établies à deux températures voisines T_1 et T_2 permettent de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption.

Etant donné la réversibilité du processus étudié, la formule de Clapeyron :

$$Q_a = \frac{R}{J} \frac{d(\text{Log } P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

peut être appliquée dans ce cas, pour la température moyenne $\frac{T_1 + T_2}{2}$ et pour de faibles pressions relatives excluant la condensation capillaire.

Pour chaque couple adsorbat-adsorbant, plusieurs isothermes nous ont permis de calculer Q_a.

III - ADSORPTION DU n-BUTANE -

III. 1 - Adsorption du n-butane sur l'alumine A.

Nous avons tracé deux isothermes (fig. 11). La première, à 38°C, couvrant un domaine de pression relative s'étendant jusqu'à 0,95, permet de constater que la condensation capillaire ne se produit qu'à partir de $\frac{p}{p_o}$ voisin de 0,9. Pour la seconde à 48°C, nous n'avons pas dépassé $\frac{p}{p_o} = 0,2$.

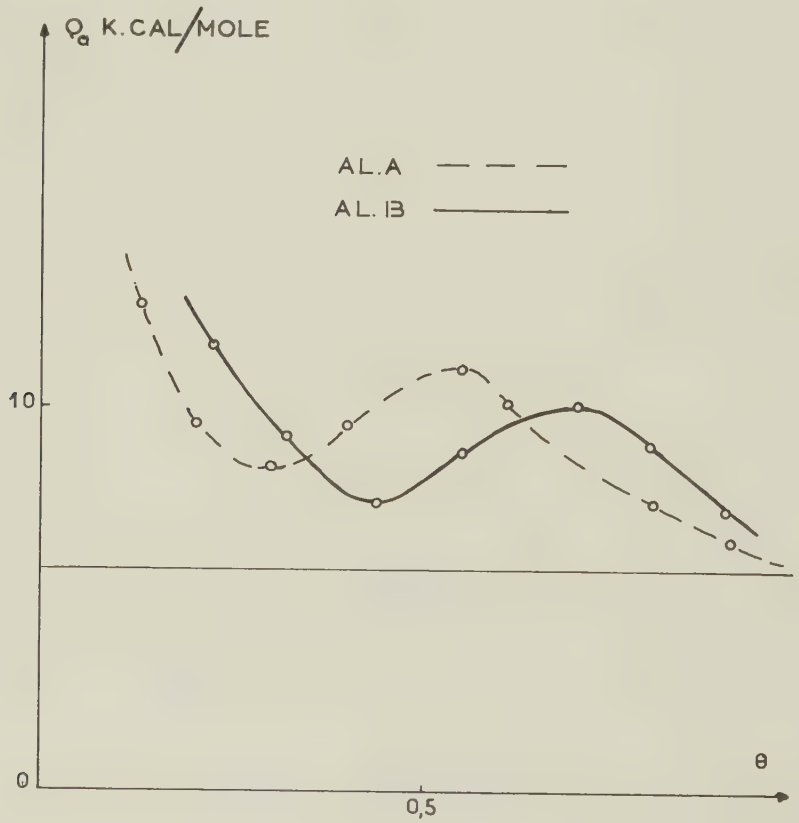


Figure 13

A partir de ces deux isothermes nous avons calculé la chaleur isotérique d'adsorption Q_a en fonction de ϑ (fig. 13). La détermination de m_o relative à une monocouche adsorbée, soit 3,3 mg/g, a été faite sur la base de l'équation BET. Elle correspond à une surface de 10 m^2/g en prenant comme section de la molécule de butane $\sigma = 32\ Å^2$.

Nous avons pu appliquer aux isothermes de la figure 11 la relation (14).

Sur la figure 12 nous avons porté $\frac{\vartheta}{\frac{p}{p_o}(1-\vartheta)}$ en fonction de ϑ. On constate que l'isotherme à 38°C répond bien à la relation (14), mais qu'il est nécessaire de considérer deux domaines pour lesquels la valeur du couple de constantes K_1 et K_n change.

pour $0 < \vartheta < 0,55$ $\quad K_1 = 7 \quad K_n = 1,25$

pour $0,55 < \vartheta < 1$ $\quad K_1 = -15 \quad K_n = -0,8$

La courbe correspondant à l'alumine A et représentant les variations de Q_a en fonction de ϑ passe par un maximum pour $\vartheta = 0,55$. Elle tend ensuite vers 5,4 K.cal/mole, qui est la chaleur de condensation du n-butane pour $\vartheta = 1$.

La présence d'un tel maximum a déjà été observée par ORR [43], GREGG [44] et KISELEV [45]. Ce dernier ainsi que GRAHAM [46] attribuent cette énergie supplémentaire aux forces d'attractions électrostatiques entre les molécules, qui prendraient alors leurs orientations relatives préférées.

Expérimentalement, on constate pour la même valeur du recouvrement, un changement des valeurs du couple de constantes K_1 et K_n. Ces variations pourraient rendre compte du phénomène d'interaction molécule-molécule, décrit plus haut.

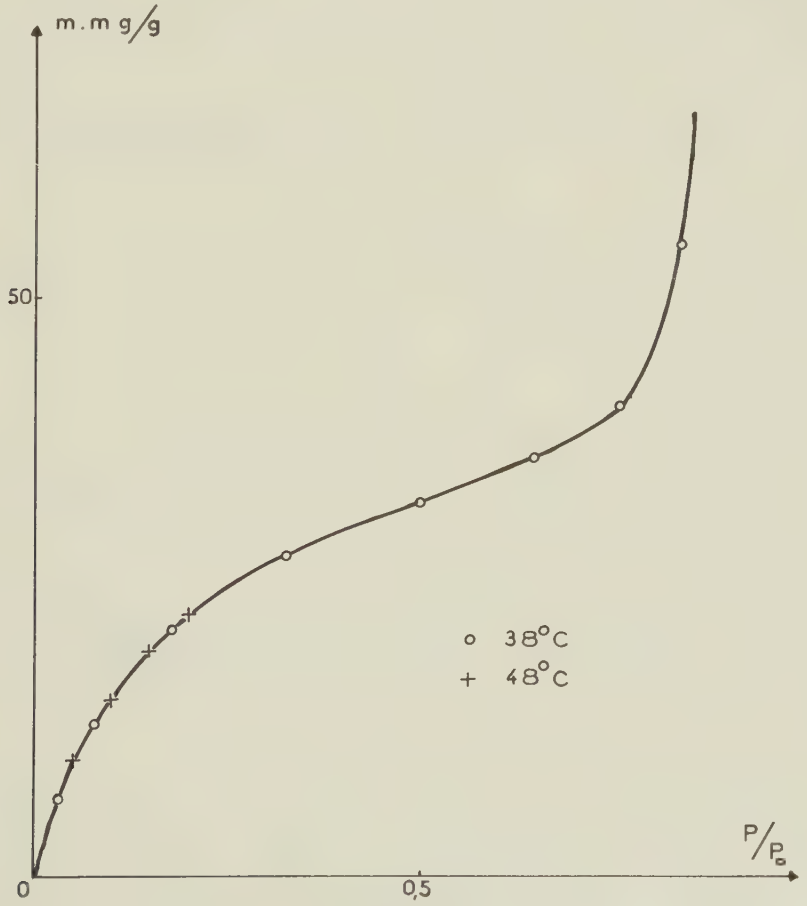


Figure 14

Pour ce couple n-butane sur alumine A on peut dire en conclusion, qu'on se trouve en présence d'une monocouche liée énergiquement au solide. Le maximum de chaleur isostérique d'adsorption constaté pour $\vartheta = 0,55$, s'accompagne d'une variation de la valeur des constantes K_1 et K_n, et correspondrait à des interactions molécule-molécule.

III. 2 - Adsorption du n-butane sur l'alumine B.

La transformée linéaire de l'équation de B-E-T appliquée aux isothermes 38°C et 48°C (fig. 14) nous donne $m_o = 24,5$ mg/g correspondant à une surface de 75 m^2/g. Comme dans le cas précédent, les variations de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative, sont représentées par la relation (14).

Sur la figure 12 on distingue encore deux domaines d'application caractérisés par des valeurs distinctes de K_1 et K_n.

Pour $0 < \vartheta < 0,7$ $\quad K_1 = 14 \quad K_n = 2$

Pour $0,7 < \vartheta < 1$ $\quad K_1 = -46 \quad K_n = -0,5$

La valeur de Q_a en fonction de ϑ (fig. 13) passe par un maximum de 11 Kcal/mole pour $\vartheta = 0,67$ puis tend vers 5,4 Kcal/mole correspondant à la chaleur de condensation.

Les conclusions à l'étude de l'alumine A s'appliquent donc aussi à l'alumine B.

IV - ADSORPTION DU N-PENTANE -

IV. 1 - Adsorption du n-pentane sur l'alumine A.

Cette étude est à rapprocher de celle faite sur l'iso-pentane dont nous parlerons au paragraphe suivant, aussi avons-nous porté sur les mêmes graphiques quelques unes des propriétés intéressant ces deux hydrocarbures.

Les isothermes (fig. 15) obtenues pour 38°C et 48°C donnent $m_o = 4,6$ mg/g et fournissent les variations de Q_a en fonction de ϑ (fig. 17). Dans ce cas pour attribuer une équation aux isothermes nous devons faire appel à la relation (16) de HILL et DE BOER. Sur le graphique de la figure 16 nous avons porté :

$$\frac{\vartheta}{1 - \vartheta} - \text{Log}\left(\frac{p(1 - \vartheta)}{p_o\,\vartheta}\right) \text{en fonction de } \vartheta$$

On obtient deux droites qui permettent de déterminer les valeurs de K_1 et K_2 :

pour $0 < \vartheta < 0,55$ $\quad K_1 = 4,95 \quad K_2 = 3,6$

pour $0,55 < \vartheta < 1$ $\quad K_1 = 0,15 \quad K_2 = 9,8$

Le fait d'être obligé de changer les valeurs des constantes K_1 et K_2, pour rendre compte de la forme de l'isotherme, peut encore s'expliquer en termes d'interactions molécule-molécule. BERING et SERPINSKII [47], ainsi que MITCHELL [48], ont constaté que dans certains cas, une adsorption mobile ne suit pas exactement la relation de HILL. Un terme supplémentaire, caractéristique des interactions molécule-molécule, doit être ajouté.

En ce qui concerne l'adsorption du n-pentane sur l'alumine A, il est donc possible d'admettre une telle explication pour rendre compte du phénomène observé. Cependant la chaleur isostérique d'adsorption décroît exponentiellement. Ceci permet de penser que les forces attractives mises en jeu sont plus faibles que dans le cas du n-butane, par suite d'une plus grande mobilité des molécules de n-pentane.

IV. 2 - Adsorption du n-pentane sur l'alumine B.

Les isothermes obtenues pour les températures 38°C et 48°C (fig. 18) donnent $m_o = 32$ mg/g et fournissent les variations de Q_a en fonction de ϑ (fig. 17).

Les isothermes sont également justiciables de la relation (16) de HILL et DE BOER et conduisent aux valeurs suivantes pour les constantes K_1 et K_2.

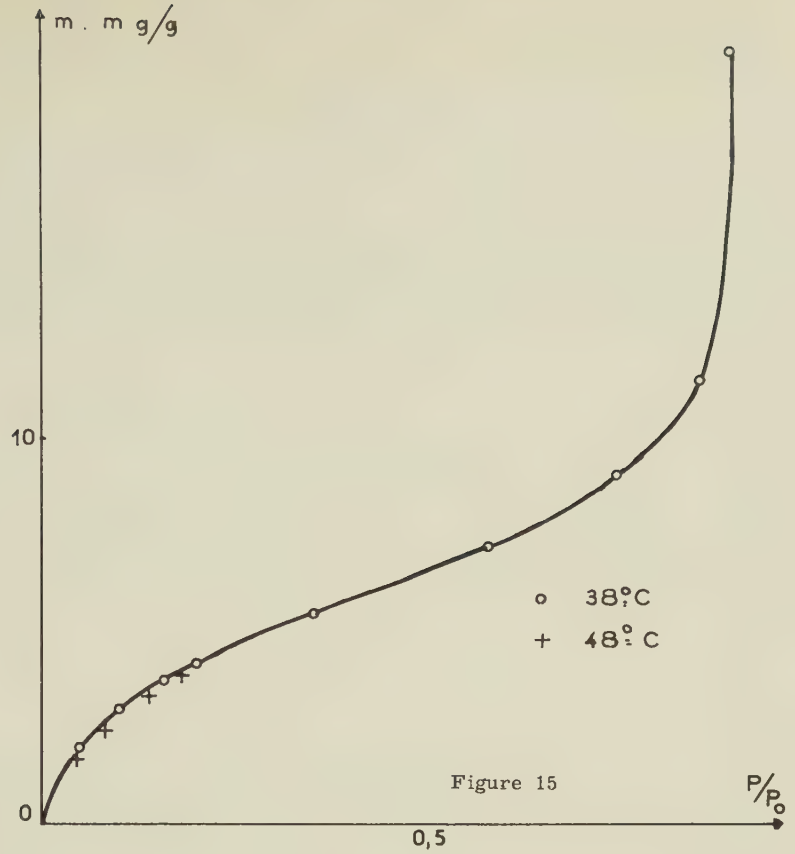


Figure 15

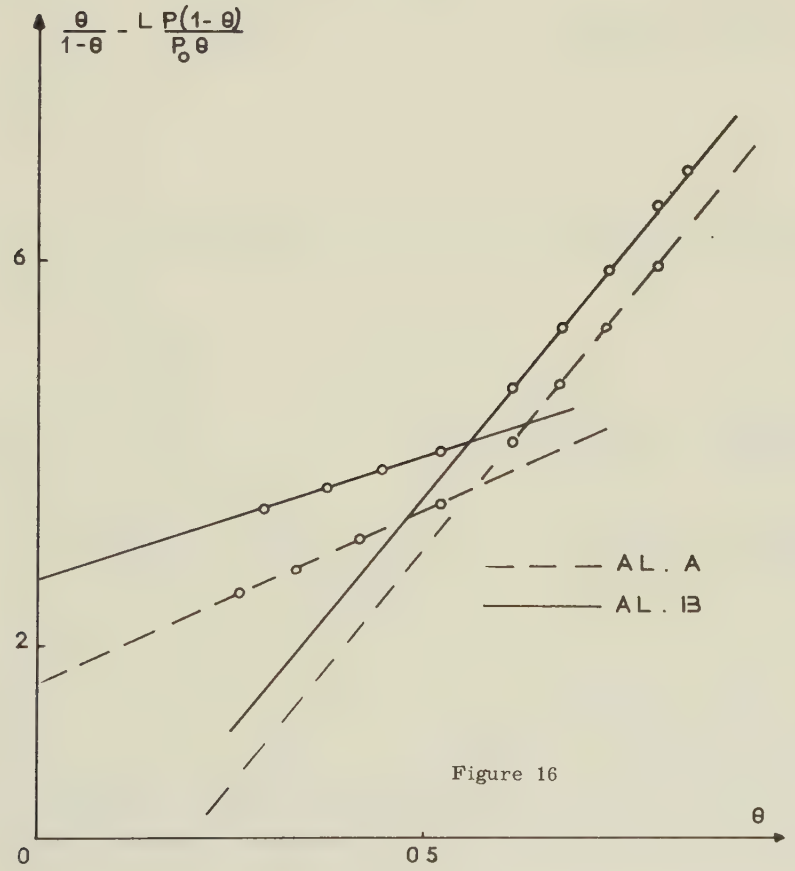


Figure 16

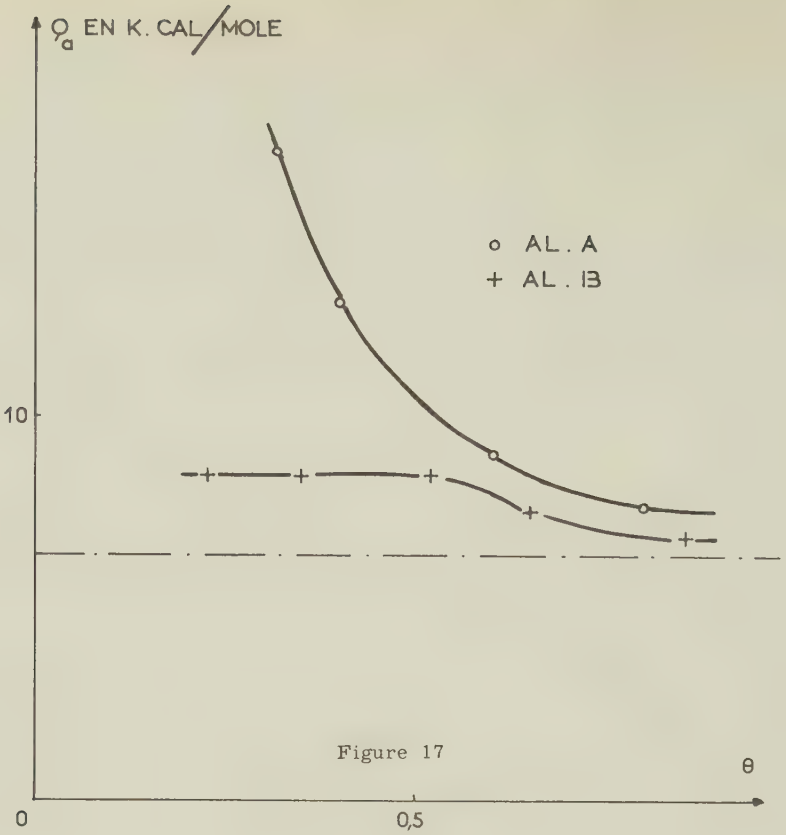


Figure 17

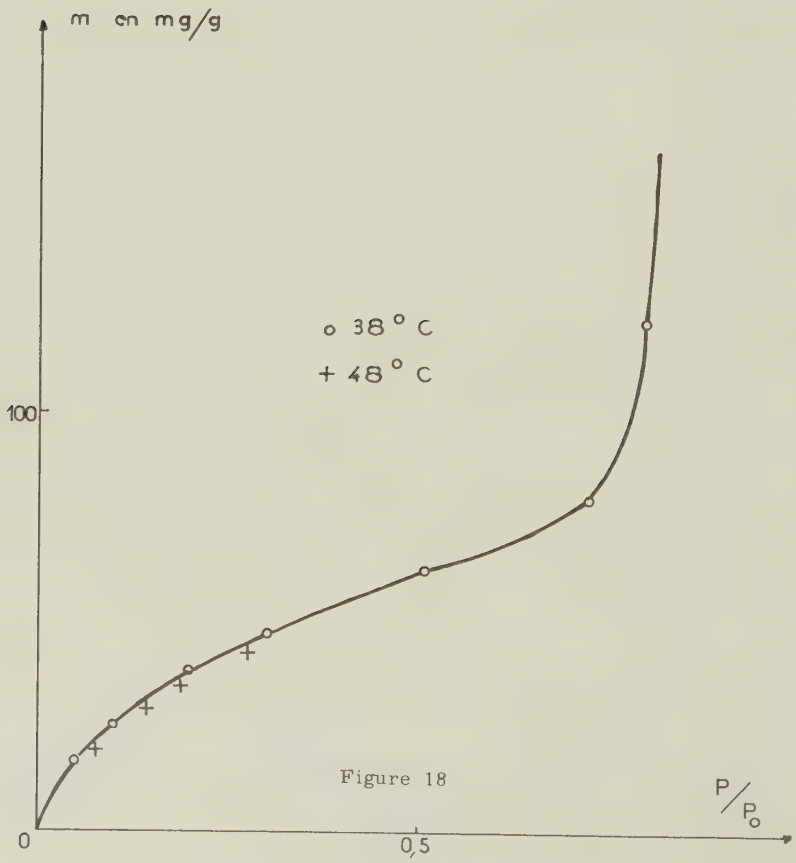


Figure 18

pour $0 < \vartheta < 0,55$ $K_1 = 15$ $K_2 = 2,5$

pour $0,55 < \vartheta < 1$ $K_1 = 0,25$ $K_2 = 9,6$

Les observations relatives au couple n-pentane alumine A, sont donc encore valables dans ce cas.

Remarquons enfin que la surface de l'alumine B paraît énergiquement plus homogène que celle de l'alumine A puisque Q_a d'abord constant diminue très peu pour tendre vers la chaleur de condensation du n-pentane soit 5,4 K.cal/mole. Le frittage plus important subit par l'alumine A militerait en faveur d'un résultat opposé. Cependant il faut remarquer que ces alumines ne sont pas identiques du point de vue variété cristalline.

V - ADSORPTION DE L'ISO-PENTANE -

V.1 - Adsorption de l'iso-pentane sur l'alumine A.

Les isothermes (fig. 19) obtenues pour 38°C et 48°C donnent m_o = 4 mg/g et fournissent les variations de Q_a en fonction de ϑ (fig. 20).

La relation (16) de HILL et de DE BOER appliquée à ces isothermes conduit aux valeurs suivantes des constantes K_1 et K_2 (fig. 22).

pour $0 < \vartheta < 0,52$ $K_1 = 10,6$ $K_2 = 1,82$

pour $0,52 < \vartheta < 1$ $K_1 = 0,11$ $K_2 = 10,5$

Ce mode d'adsorption est du même type que celui du n-pentane sur l'alumine A. La chaleur d'adsorption Q_a (fig. 20) décroît exponentiellement avec ϑ.

V.2 - Adsorption de l'iso-pentane sur l'alumine B.

Les isothermes (fig. 21) obtenues pour 38°C et 48°C donnent m_o = 35 mg/g et fournissent les variations de Q_a en fonction de ϑ (fig. 20).

La relation (16) de HILL et DE BOER qui s'applique encore ici, donne pour les constantes K_1 et K_2 les valeurs (fig. 22).

pour $0 < \vartheta < 0,55$ $K_1 = 7,4$ $K_2 = 3,7$

pour $0,55 < \vartheta < 1$ $K_1 = 0,25$ $K_2 = 10$

Le schéma proposé pour l'adsorption du n-pentane sur l'alumine A, est encore valable dans ce cas. On retrouve également l'homogénéité de la surface de l'alumine B à l'examen de la figure 20 représentant Q_a en fonction de ϑ.

VI - ADSORPTION DE L'EAU SUR L'ALUMINE B -

Nous avons utilisé l'alumine B à grande surface pour étudier la séparation des isotopes de l'eau par diffusion. Les isothermes d'adsorption à 48°C et 38°C font l'objet de la figure 23. La monocouche correspond à m_o = 20 mg/g.

La relation (14) s'applique bien aux isothermes précédentes. Elle rend compte d'une monocouche rigide. Les valeurs des constantes K_1 et K_n sont déduites du graphique de la figure 25.

pour $0 < \vartheta < 0,67$ $K_1 = 28$ $K_n = 0$

pour $0,67 < \vartheta < 1$ $K_1 = -75$ $K_n = -0,95$

Les variations de Q_a en fonction de ϑ font l'objet de la figure 24. On observe encore un maximum pour $\vartheta = 0,66$.

Les remarques faites lors de l'étude de l'adsorption du n-butane sur les alumines A et B sont valables dans le cas de la vapeur d'eau sur l'alumine B. On se trouve donc en présence d'une monocouche rigide et le maximum de chaleur d'adsorption qui se manifeste pour $\vartheta = 0,66$ correspondrait à de fortes interactions molécule-molécule.

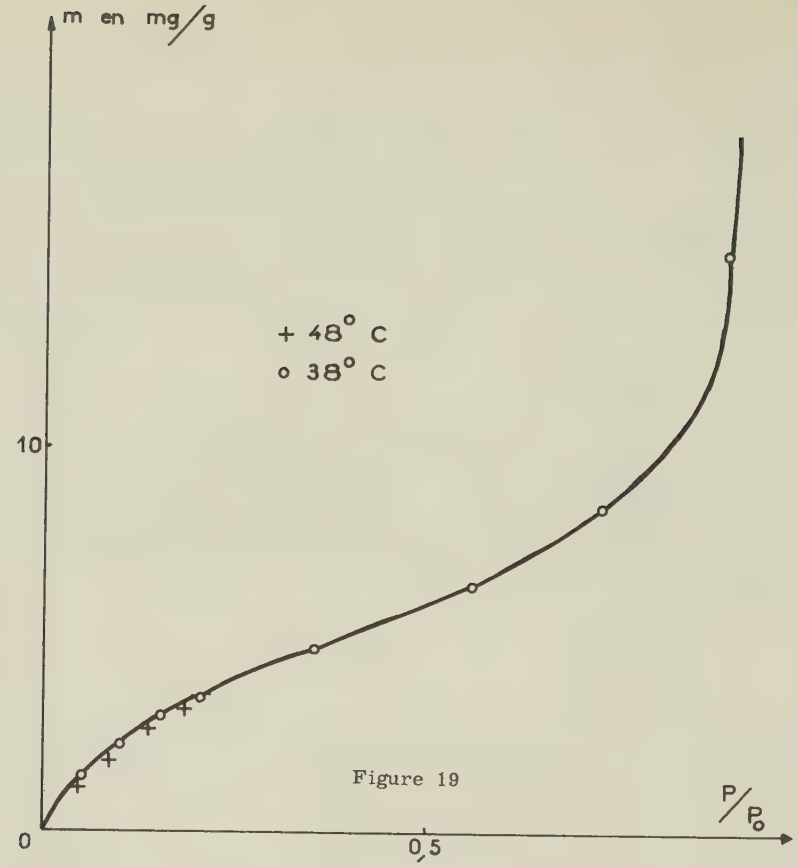


Figure 19

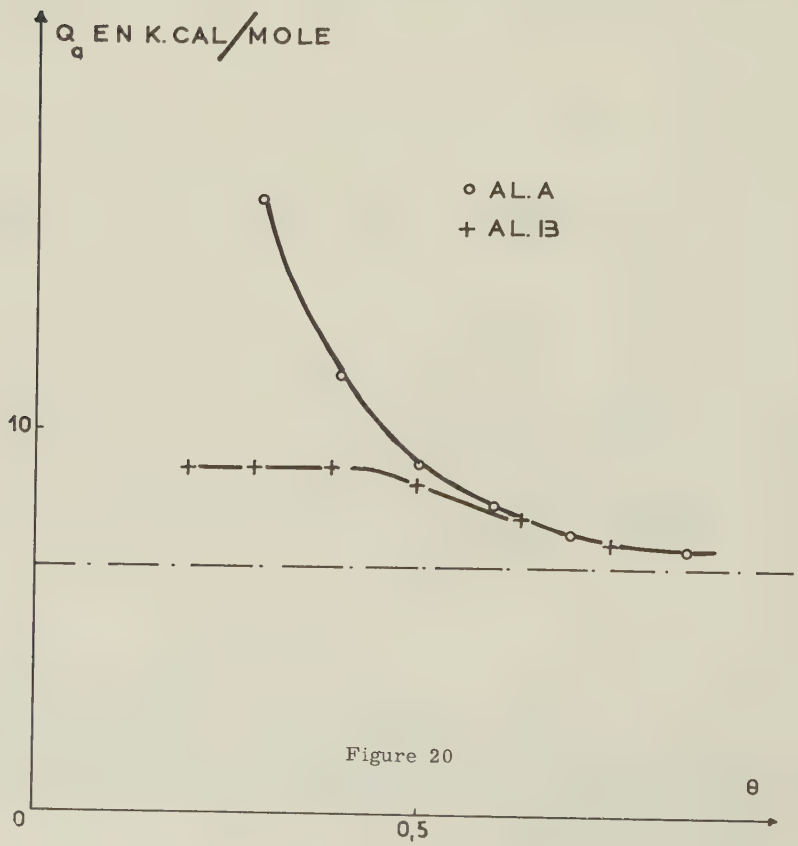


Figure 20

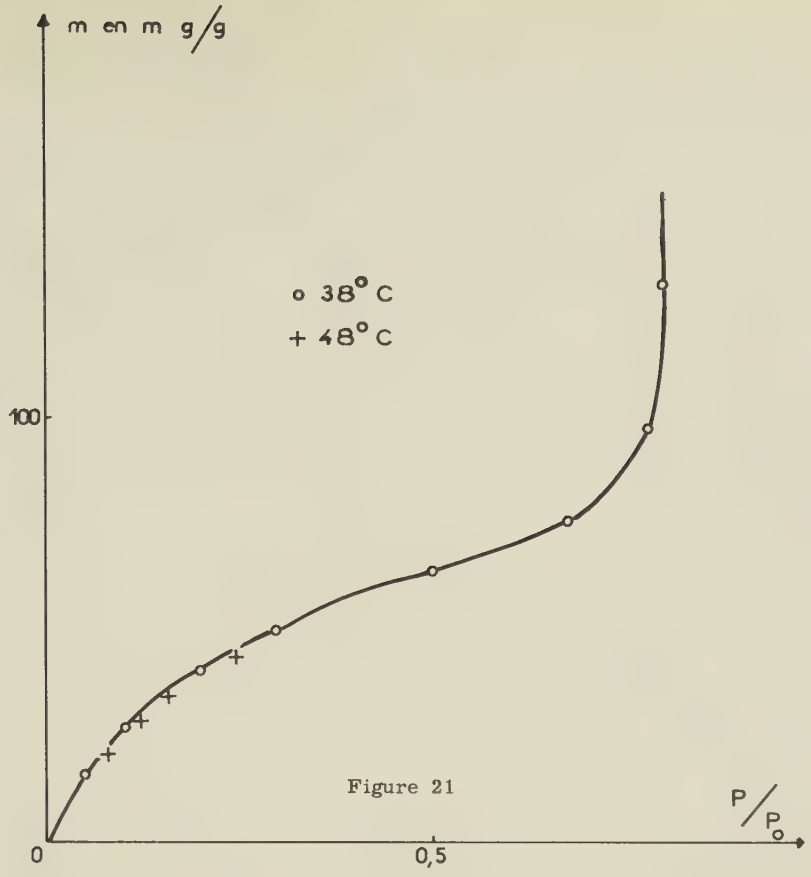


Figure 21

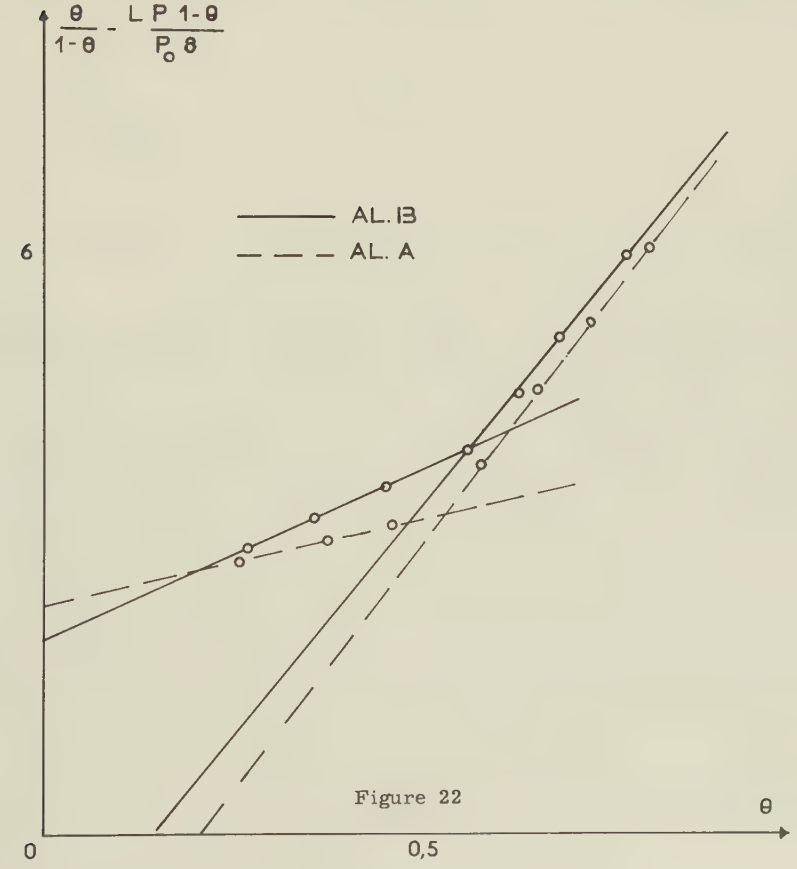


Figure 22

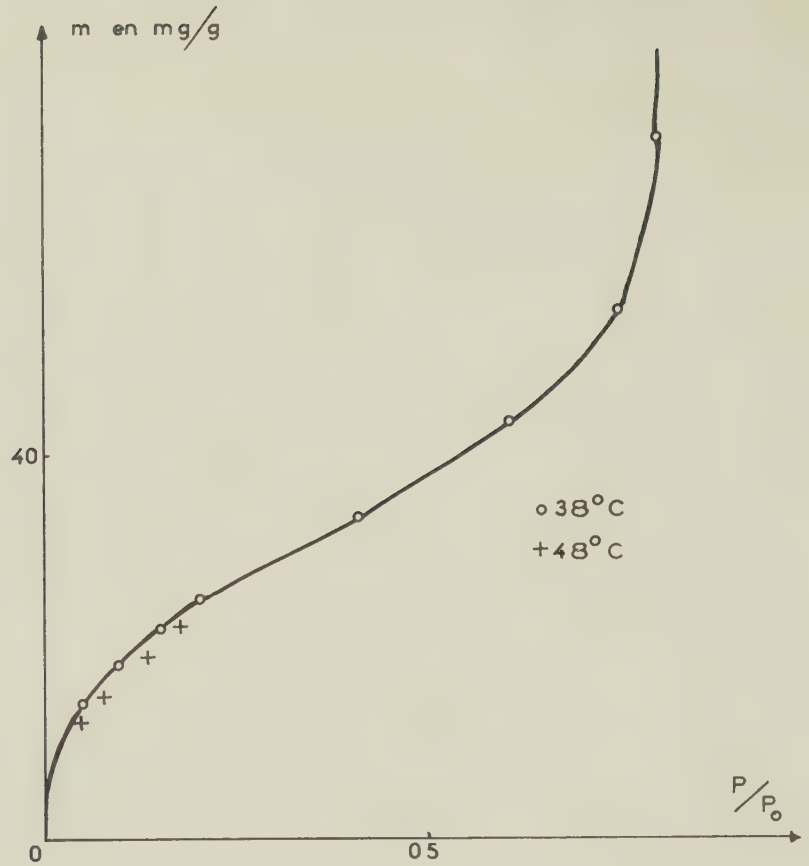


Figure 23

VII - CONCLUSIONS -

L'étude précédente relative à l'adsorption des hydrocarbures et de l'eau sur l'alumine poreuse conduit aux remarques suivantes :

a) Pour rendre compte de la forme des isothermes obtenues, nous avons fait appel à deux relations. L'une caractérise une monocouche rigide, l'autre une monocouche mobile. Dans les deux cas, il est nécessaire de changer les valeurs des constantes qui interviennent dans ces relations afin de couvrir toute la région mono-moléculaire.

b) Ce changement de constantes serait dû aux interactions molécule-molécule, sous l'effet de forces électrostatiques d'attraction. On constate expérimentalement qu'un tel changement s'accompagne d'un effet thermique, caractérisé par une augmentation de la chaleur d'adsorption, dans le cas d'une monocouche rigide. Cet effet est par contre athermique pour une monocouche mobile. Les forces attractives seraient donc plus importantes entre des molécules rigidement liées au solide, qu'entre des molécules mobiles.

c) Nous avons appliqué à nos résultats expérimentaux les calculs de DE BOER et KRUYER [28] relatifs à la mobilité des molécules adsorbées. Ces auteurs de même que KEMBALL et RIDEAL [29] comparent les valeurs expérimentales de l'entropie d'adsorption à celles théoriques calculées dans le cas d'une adsorption mobile et rigide. Pour une phase adsorbée rigide on a :

$$- \Delta S = \not{g}\ S_{tr} - a\ S_{loc}$$

où $\not{g}\ S_{tr}$ est l'entropie de translation des molécules gazeuses,
$a\ S_{loc}$ est l'entropie de localisation des molécules adsorbées.

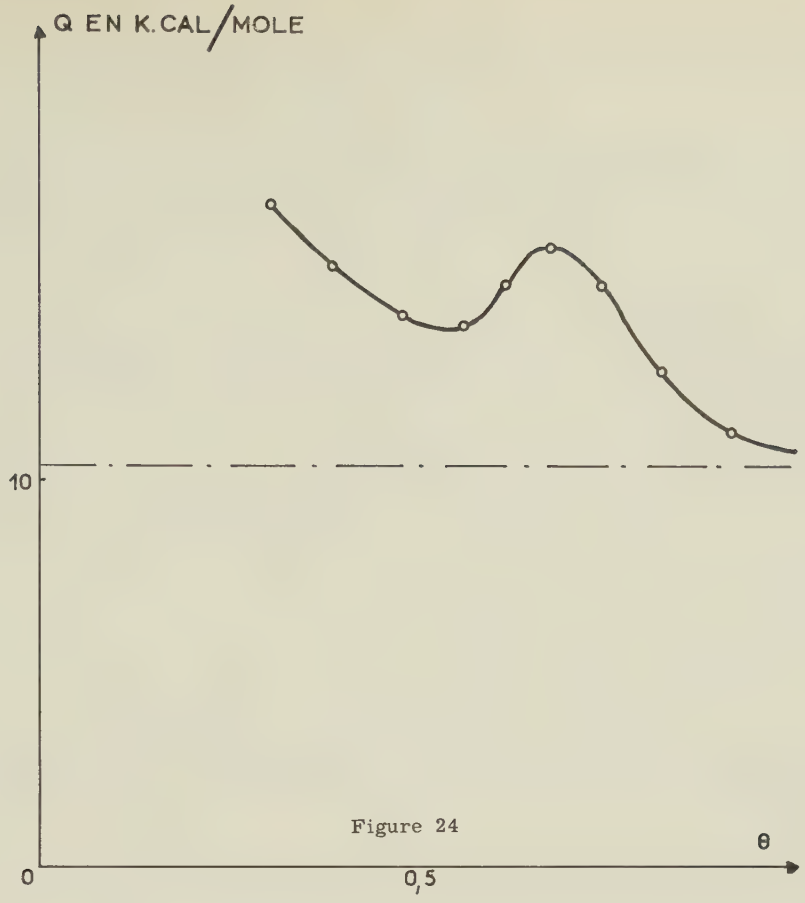


Figure 24

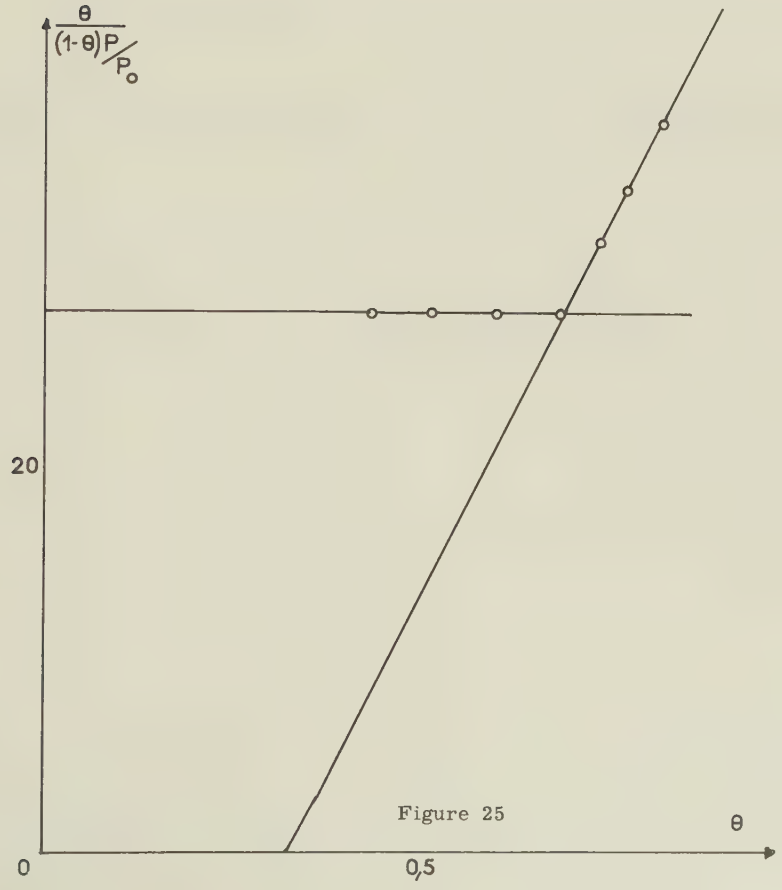


Figure 25

Dans le cas d'une phase adsorbée mobile on a :

$$- \Delta S = \mathcal{g}\, S_{tr} - a\, S_{tr}$$

où $a\, S_{tr}$ est l'entropie de translation des molécules adsorbées.

Pour pouvoir effectuer ces comparaisons, il est nécessaire de définir un état standard de référence :

nous avons pris :

- pour l'état gazeux $P = 1$ atm.

- pour l'état adsorbé, on se place dans des conditions telles que la distance moyenne des molécules à 0°C soit la même que dans un état tridimensionnel à la même température.

A partir de deux isothermes d'adsorption à T_1 et T_2, on calcule la différence d'enthalpie libre entre le gaz tridimensionnel standard à T_1 et le gaz adsorbé.

$$\Delta G_1 = - RT \operatorname{Log} \frac{p^\circ}{p_1} \qquad p^\circ = \text{pression standard}$$

mais :

$$\Delta G_1 = \Delta H - T_1 \Delta S$$

$$\Delta G_2 = \Delta H - T_2 \Delta S$$

ΔH étant la chaleur différentielle d'adsorption.

On peut donc calculer la variation d'entropie expérimentale ΔS. La connaissance de cette valeur conduit à celle des variations d'entropie à l'état standard pour nos deux modèles, à l'aide des relations :

$$- \Delta S_i^\circ = - \Delta S - R \operatorname{Log} \frac{\vartheta}{1 - \vartheta} \qquad \text{pour une monocouche rigide}$$

$$- \Delta S_m^\circ = - \Delta S - R \operatorname{Log} \frac{A^\circ}{A} \qquad \text{pour une monocouche mobile}$$

où $A^\circ = 4{,}08\ T\ 10^{-6}$ cm^2.

Les grandeurs ainsi obtenues sont comparées aux valeurs théoriques à l'état standard. Pour une phase adsorbée mobile on doit avoir :

$$- \Delta S_m^\circ = \mathcal{g}\, S_{tr}^\circ - a\, S_{tr}^\circ$$

et pour une phase adsorbée rigide :

$$- \Delta S_i^\circ = \mathcal{g}\, S_{tr}^\circ \qquad \text{car } a\, S_{loc}^\circ = 0.$$

Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

$-\Delta H$	$-\Delta S_i^\circ$	$\mathcal{g}\ S_{tr}^\circ$	$-\Delta S_m^\circ$	$\mathcal{g}\ S_{tr}^\circ - a\ S_{tr}^\circ$	ϑ
n - C_4 H_{10} sur Alumine A					
12,2	34,6	38,4	35,2	12,2	0,15
8,0	30,7		29,8		0,30
8,5	34,1		31,9		0,45
7,4	32,7		29,3		0,60
n - C_5 H_{12} sur Alumine A					
14,1	24,5	39,7	19,9	12	0,17
12,2	21,8		15,3		0,35
10,6	20,8		14,1		0,53
8,5	19,2		13,3		0,71
iso - C_5 H_{12} sur Alumine A					
14,5	23	39,7	16,1	12	0,15
12,1	20,7		14,0		0,30
11,0	19,5		13,5		0,45
8,3	18,7		13,0		0,60
H_2 0 sur Alumine B					
15,1	30,7	33,7	29,7	11,8	0,15
13,4	29,1		26,5		0,30
14,1	27,5		25,6		0,45
12,2	26,4		24,7		0,60

On constate que le n-butane et l'eau présentent des valeurs de ΔS_i° voisines de celles de $\mathcal{g}\ S_{tr}^\circ$, ce qui permet de conclure que dans ces cas la phase adsorbée est rigide.

Par contre l'iso et le n-pentane forment une couche mobile, ce qui est mis en évidence par les valeurs voisines de ΔS_m° et de $(\mathcal{g}\ S_{tr}^\circ - a\ S_{tr}^\circ)$.

L'erreur sur la détermination de ΔS est comprise entre 7 et 10 % suivant les valeurs de la pression. Cette imprécision, bien qu'assez forte, n'interdit pas de choisir entre les deux familles du tableau 1 où sont juxtaposées valeurs théoriques de ΔS et valeurs calculées à partir des expériences. On confirme donc que la phase adsorbée est soit rigide (n-butane et eau) soit mobile (n-pentane, iso-pentane).

Notons cependant que le calcul théorique des variations d'entropie, proposé par DE BOER et KRUYER pour des molécules d'hydrocarbures adsorbés, ne tient pas compte des variations d'entropie de rotation. Or cette contribution peut être différente, suivant le taux de recouvrement et la température. Ainsi la perte de degrés de liberté de rotation par suite de l'adsorption doit s'accompagner d'une diminution d'entropie. Cette diminution s'ajoutant à celle résultant de la perte de deux degrés de translation d'une couche adsorbée mobile pourrait faire coincider la diminution d'entropie totale avec celle calculée théoriquement, en admettant pour une couche rigide la perte de trois degrés de liberté de translation.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DIFFUSION

Afin de connaître de façon assez précise les mécanismes qui président à la diffusion en phase adsorbée nous avons conduit toutes nos études de perméamétrie en mettant en jeu des différences de pression aussi faibles que possible de part et d'autre du solide poreux. Le circulateur par thermosiphon répond à cette exigence. La différence de pression entre les deux faces du matériau est dans ce cas de l'ordre du centième de millimètre de mercure.

La pression moyenne mise en jeu, toujours assez faible, détermine un régime de diffusion de Knudsen régi par la loi :

$$K_T = \gamma \; B \frac{r^3}{l}$$

avec

$$B = 2,05 \; 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

A l'aide de cette formule nous avons calculé la valeur de la perméabilité K_T de la membrane vis à vis de la vapeur considérée comme un gaz parfait. Pour ce faire on détermine d'abord la valeur expérimentale de K_T relative à l'azote. La valeur relative à la vapeur se déduit du rapport :

$$\frac{K_{T\,vapeur}}{K_{T\,azote}} = \sqrt{\frac{M_{azote}}{M_{vapeur}}}$$

Nous pourrons alors comparer cette valeur théorique (pointée par une flèche sur les graphiques) avec les valeurs expérimentales. La différence sera comptée comme participation du flux adsorbé.

Par analogie avec la diffusion gazeuse, nous exprimerons nos résultats en perméabilité K_T. Nous étudierons dans chaque cas les variations de K_T avec la pression relative $\frac{p}{p_o}$.

I - DIFFUSION DU n-BUTANE -

I.1 - Diffusion du n-butane à travers l'alumine A.

Les variations de la perméabilité K_T pour T = 30°C en fonction de la pression relative $\frac{p}{p_o}$ sont portées sur la figure 26. On constate un minimum pour une pression relative de 0,2. Cette particularité a déjà été observée par P. EYRAUD [14] qui l'interprète de la façon suivante : les molécules adsorbées, liées très énergiquement au solide réduisent le rayon des capillaires et par ce fait la participation de la diffusion gazeuse. En effet, en différenciant la formule de Knudsen, on obtient :

$$\frac{\Delta G}{G} = 3 \frac{\Delta r}{r}$$

La valeur de Δr est celle qui correspond au diamètre d'une molécule adsorbée. A l'état de monocouche la molécule de butane d'après HARKINS [23] serait disposée à plat sur le substrat

en présentant une épaisseur de 6,2 Å, soit un $\frac{\Delta G}{G}$ théorique de $\frac{6,2}{100}$. Pratiquement en tenant compte de notre hypothèse, qui permet de chiffrer la participation du flux adsorbé, on obtient un $\frac{\Delta G}{G}$ expérimental de $\frac{7,1}{100}$.

La concordance est suffisamment bonne pour retenir l'explication du minimum, mais non pour préciser si la molécule se place perpendiculairement ou parallèlement à la surface. On constate en outre que la valeur expérimentale de K_T obtenue pour $\frac{p}{p_o} = 0,05$ est très voisine de celle qui correspondrait à un gaz permanent de même masse moléculaire.

L'hypothèse émise par P. EYRAUD [14] semble se confirmer puisque nous avons montré que la première couche adsorbée n'était pas mobile. Au-delà de ce minimum, la phase adsorbée participe de façon très importante au débit du fluide puisque les nouvelles molécules ne sont pas soumises aux intéractions adsorbat-adsorbant.

I.2 - Diffusion du n-butane à travers l'alumine B.

La figure 27 représente les variations de K_T en fonction de $\frac{p}{p_o}$ à 30°C. Comme précédemment nous constatons la présence d'un minimum correspondant à peu près à l'établissement de la monocouche.

Si l'on calcule $\frac{\Delta G}{G}$ on arrive à :

$$\left(\frac{\Delta G}{G}\right)_{théorique} = \frac{18,6}{100}$$

alors qu'expérimentalement on mesure :

$$\left(\frac{\Delta G}{G}\right)_{expérimental} = \frac{24,2}{100}$$

Dans ce cas la valeur théorique de la perméabilité spécifique se trouve légèrement inférieure à celle qui correspond à $\frac{p}{p_o} = 0,05$.

II - DIFFUSION DU n-PENTANE -

II.1 - Diffusion du n-pentane à travers l'alumine A.

Les variations de K_T en fonction de $\frac{p}{p_o}$ pour T = 30°C sont portées sur la figure 28. K_T varie à peu près linéairement avec la concentration en molécules adsorbées sauf pour les pressions relatives inférieures à $\frac{p}{p_o} = 0,12$. Le changement de pente observé peut s'expliquer si l'on considère la figure 29 sur laquelle nous avons porté les variations de F en fonction de $\frac{p}{p_o}$. La valeur de $\frac{dF}{d\left(\frac{p}{p_o}\right)}$ pour $\frac{p}{p_o} < 0,12$ est plus grande que celle correspondant à $\frac{p}{p_o} > 0,12$. K_T est le débit par unité de différence de pression du gaz. D'après la courbe de la figure 29, la participation de l'écoulement de l'adsorbat à la perméabilité K_T devrait être décroissante en fonction de $\frac{p}{p_o}$, dans le domaine $0 < \frac{p}{p_o} < 0,2$, si l'on admet la proportionnalité de l'écoulement à ΔF. On vérifie bien cela sur la courbe de la figure 28.

Les conclusions que nous avons pu tirer de l'étude de l'adsorption du n-pentane sur l'alumine A se trouvent ici vérifiées puisque nous constatons que la monocouche est mobile et participe de façon importante au débit total.

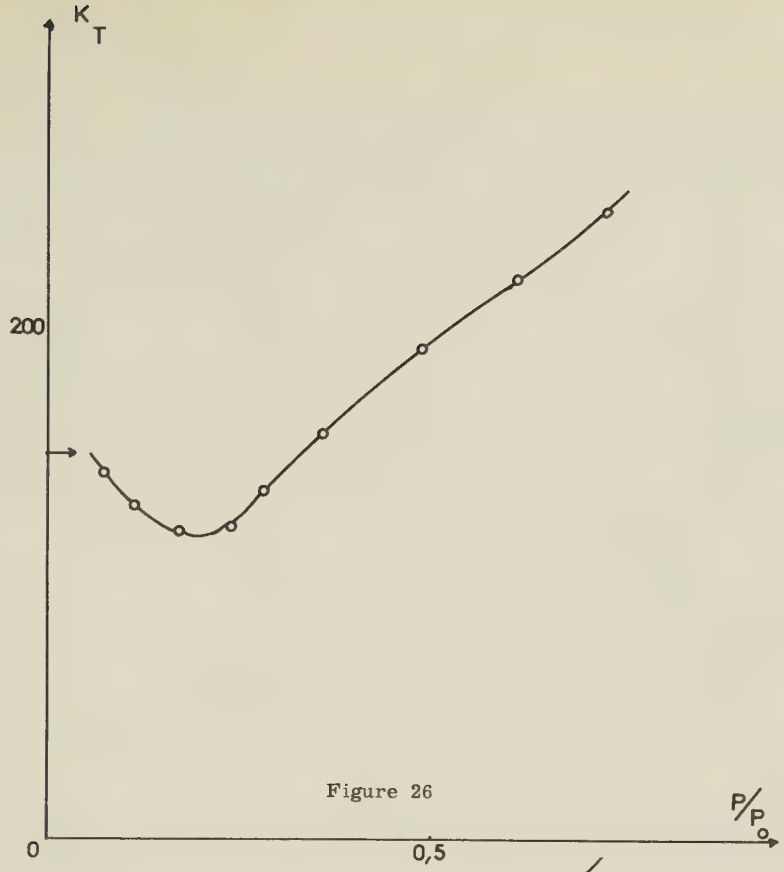


Figure 26

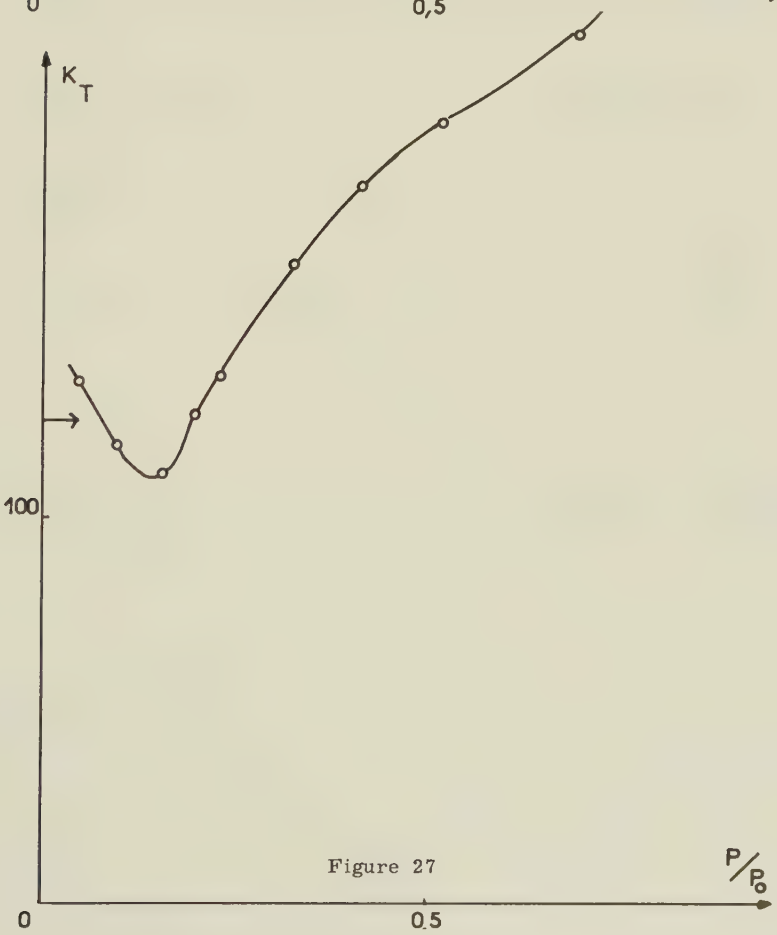


Figure 27

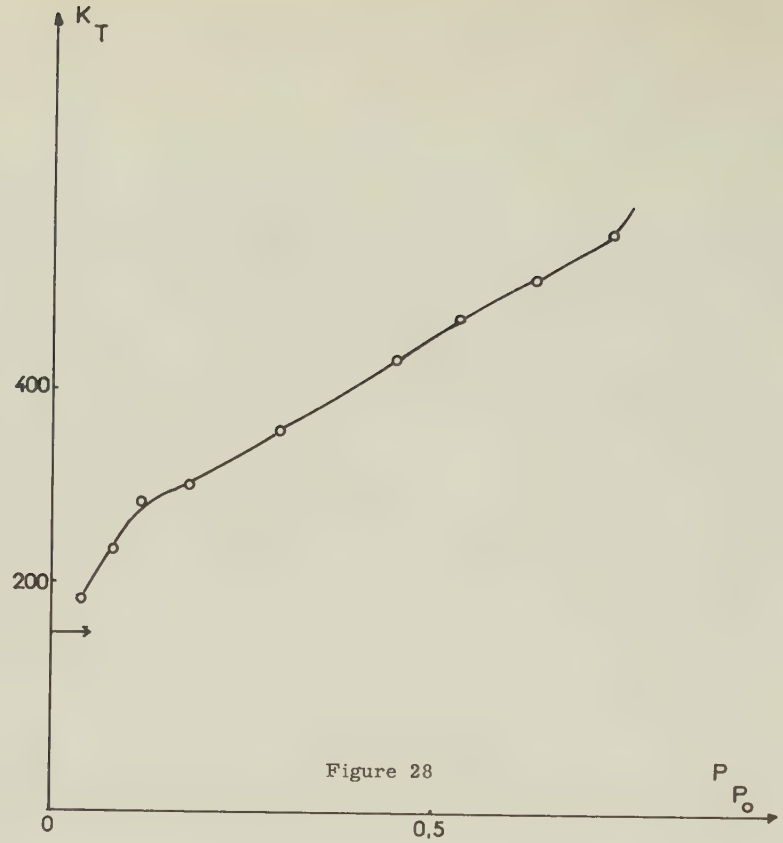


Figure 28

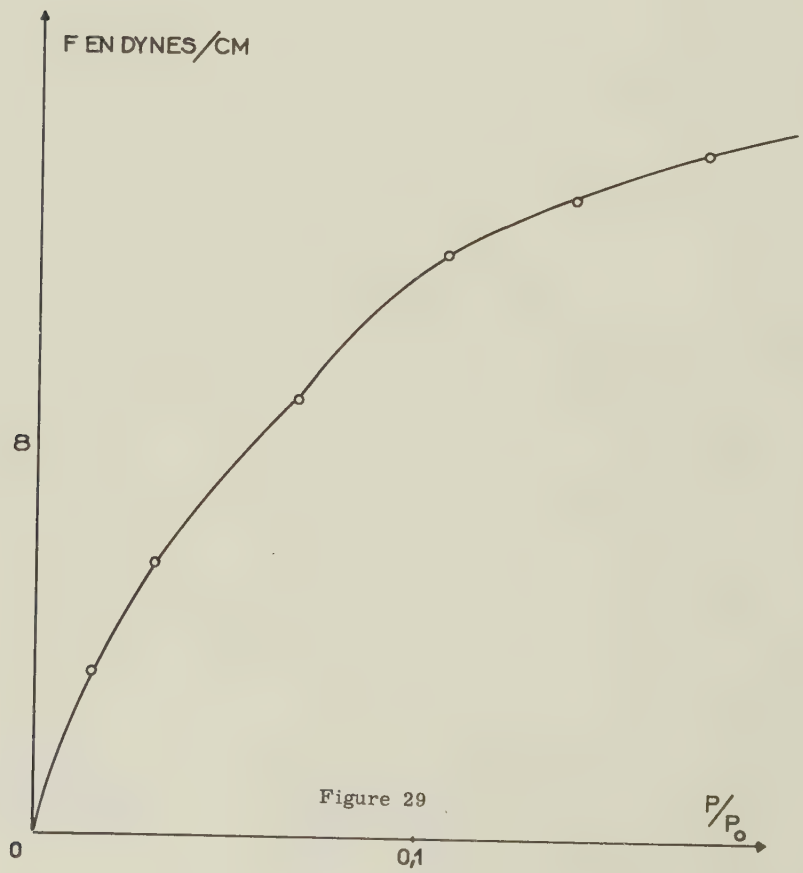


Figure 29

II. 2 - Diffusion du n-pentane à travers l'aluminage B.

Les variations de K_T portées sur la figure 30 sont identiques à celles obtenues dans le cas précédent avec cependant une participation plus importante de la phase adsorbée au débit total, surtout pour $\frac{p}{p_o} > 0,6$. Ceci est normal, la surface de l'alumine B étant huit fois plus grande que celle de l'alumine A.

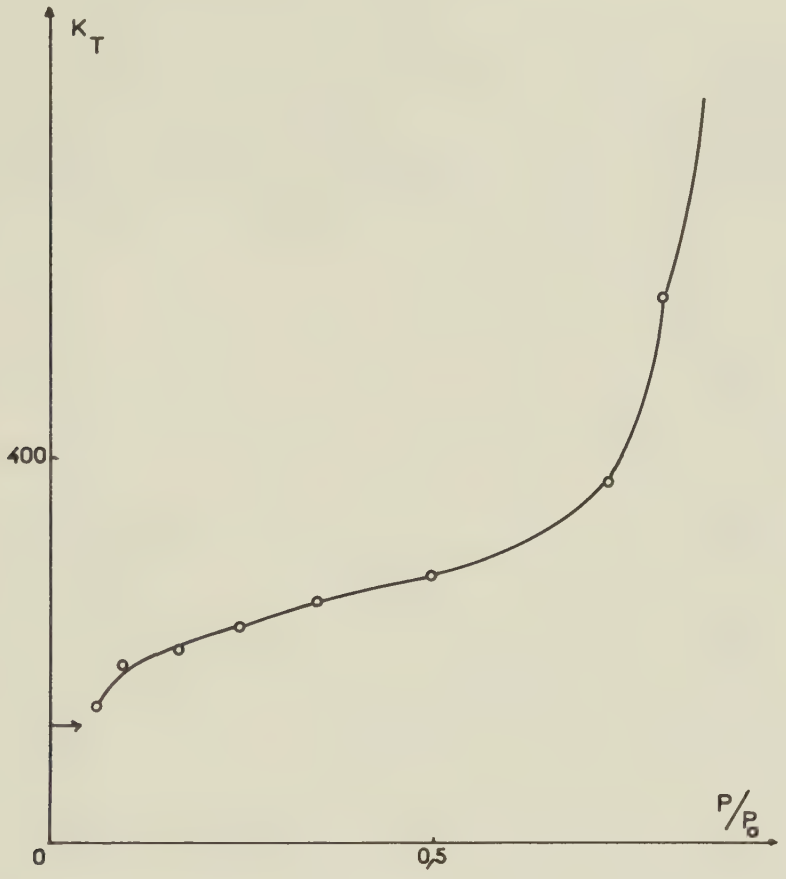


Figure 30

Le changement de pente observé pour $\frac{p}{p_o} = 0,12$ peut encore s'expliquer grâce au schéma que nous avons proposé dans le paragraphe précédent. Dans ce cas aussi la monocouche est mobile comme nous l'avions montré au chapitre II.

III - DIFFUSION DE L'ISO-PENTANE -

III. 1 - Diffusion de l'iso-pentane à travers l'alumine A.

La courbe de la figure 31 représente les variations de K_T en fonction de $\frac{p}{p_o}$ à la température de 30°C. On doit faire encore appel à la variation de $\frac{dF}{d\left(\frac{p}{p_o}\right)}$ pour expliquer le changement de pente constaté pour $\frac{p}{p_o} = 0,15$.

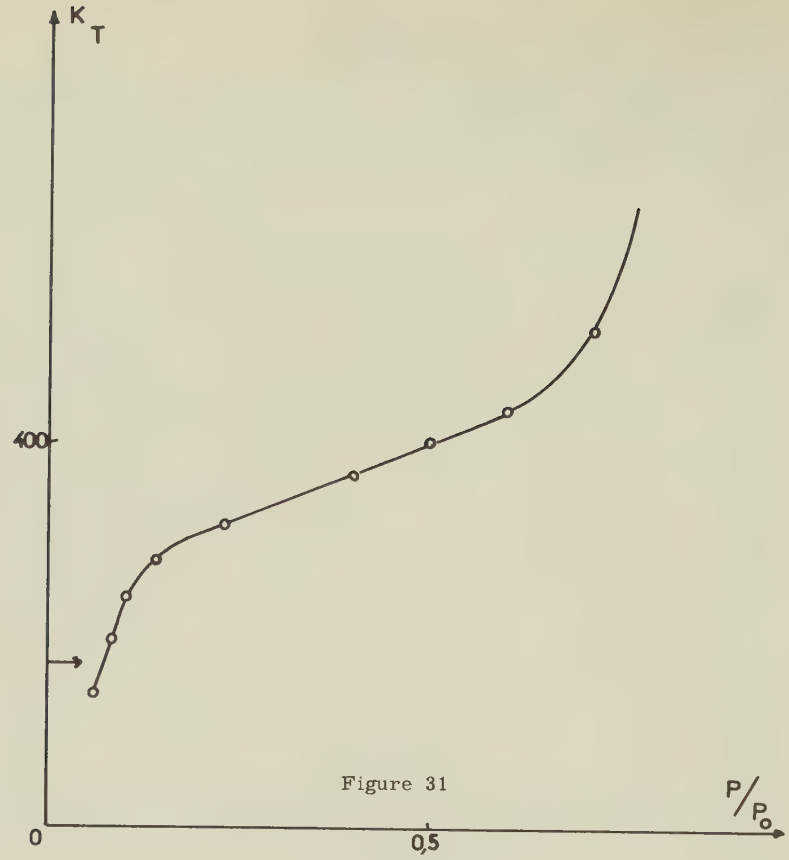


Figure 31

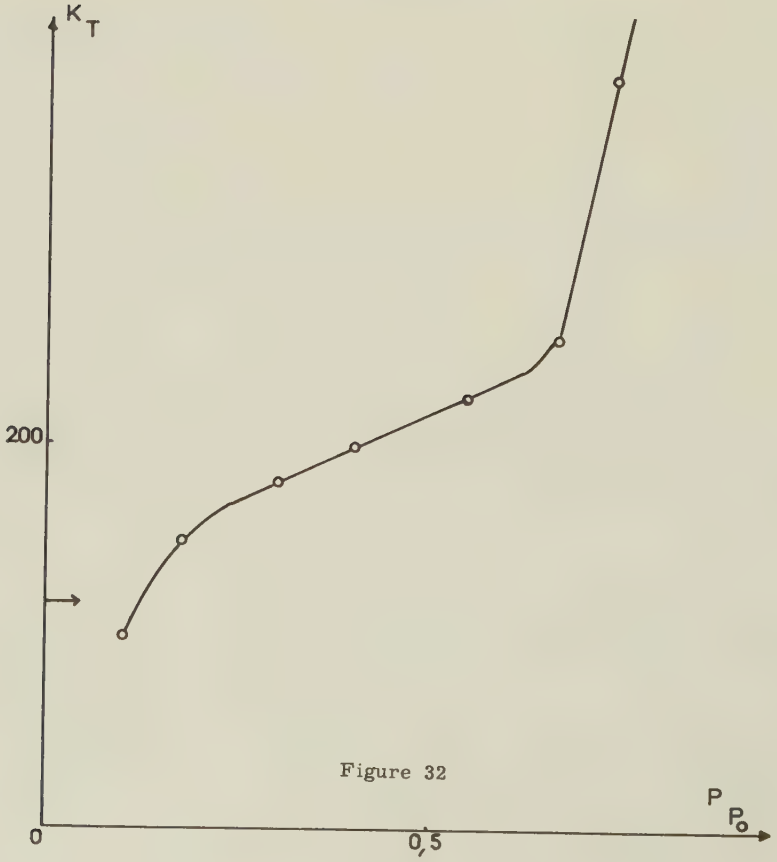


Figure 32

III. 2 - Diffusion de l'iso-pentane à travers l'alumine B.

On peut tirer de la figure 32, représentant les variations de K_T à 30°C en fonction de $\frac{p}{p_s}$, les mêmes conclusions que pour l'alumine A. La participation de la phase adsorbée est plus importante pour le n-pentane que pour l'iso-pentane.

IV - DIFFUSION DE L'EAU A TRAVERS L'ALUMINE B -

Par suite de la faible tension de vapeur de l'eau à la température ambiante, nous n'avons pas utilisé le circulateur par thermosiphon de la figure 3 mais le séparateur à double circulation de la figure 6. Les mesures de débit ont été effectuées par pesée du condenseur avant et après la manipulation. La pression étant maintenue constante, nous avons fait varier la température de la membrane pour obtenir différentes pressions relatives : c'est donc une perméabilité K à pression constante que nous avons mesurée. Pour représenter la perméabilité à la température de référence de 298°K, nous avons corrigé chaque point expérimental par le rapport des racines carrées des températures :

$$K_{298} = K_T \sqrt{\frac{T}{298}}$$

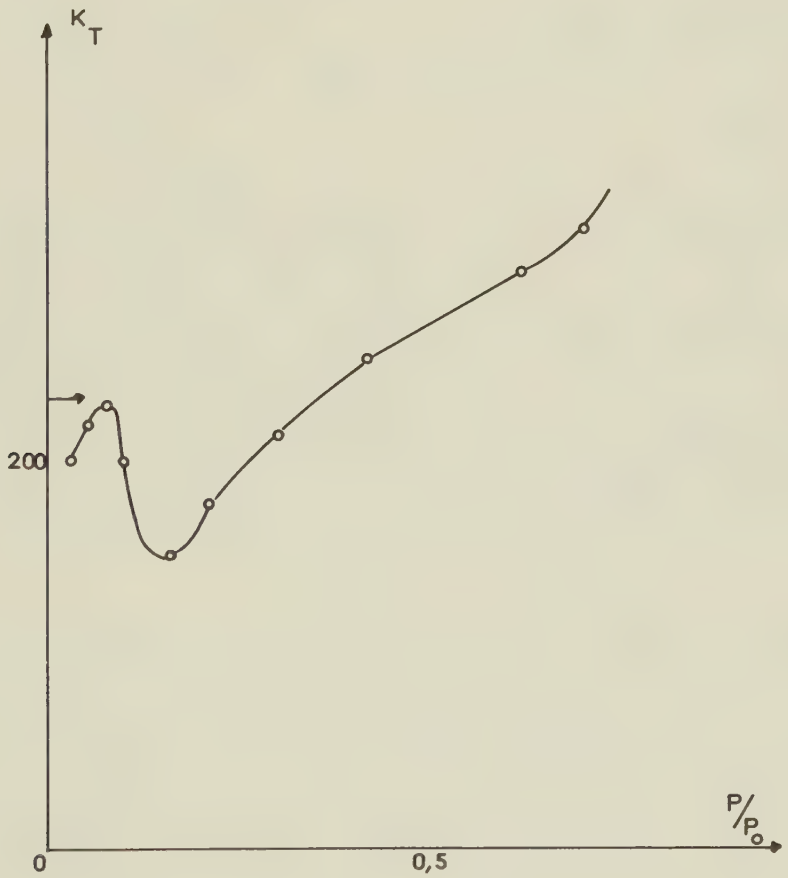


Figure 33

Les résultats sont portés sur la figure 33. On observe un maximum pour $\frac{p}{p_o} = 0,07$ suivi d'un minimum pour $\frac{p}{p_o} = 0,16$, et au-delà de cette valeur une importante diffusion en phase adsorbée. Si on applique au minimum le calcul déjà mentionné en prenant 3,42 Å comme épaisseur de la molécule d'eau on trouve théoriquement :

$$\left(\frac{\Delta G}{G}\right)_{théorique} = \frac{10}{100}$$

alors que la valeur mesurée est :

$$\left(\frac{\Delta G}{G}\right)_{expérimental} = \frac{30}{100}$$

La concordance n'est pas aussi bonne que pour le n-butane. Il faut remarquer qu'il est plus délicat, dans le cas présent, d'établir une hypothèse valable sur la nature du film adsorbé, car nous avons pas expérimenté à température constante. Néanmoins la présence d'une monocouche rigide est nettement mise en évidence.

V - CONCLUSIONS -

Dans le travail qui précède nous avons cherché à caractériser l'état de la phase adsorbée au moyen d'un certain nombre de propriétés :

- allure de la courbe de perméabilité (présence ou non de minima),
- isothermes, chaleur isothérique d'adsorption, et constantes d'interaction molécule solide ou molécule-molécule.

On peut alors faire les remarques suivantes :

a) un minimum net de la courbe de perméabilité s'interprète par le retrécissement du rayon de pore dû à la fixation d'une couche de molécules, assorti d'une diminution de mobilité de l'adsorbat.

b) des minima, non mis en évidence aux faibles pressions relatives, peuvent exister. Ils seraient dus à une liaison très énergique des premières molécules adsorbées sur le solide. C'est peut-être le cas du n-pentane et surtout de l'iso-pentane.

c) nous avons exclu de notre exposé toute donnée en termes de coefficient de diffusion. En effet, de ce qui précède, il résulte qu'un coefficient de diffusion de la phase adsorbée obéit à des lois très diverses suivant le couple adsorbat-adsorbant étudié.

La formule $G = \frac{h}{C_R} \cdot \frac{C^2}{P} \cdot \frac{dP}{dl}$, préconisée par RUSSEL [16] ne peut donc rendre compte que fortuitement, et dans des cas très particuliers, de la réalité expérimentale.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA SÉPARATION

Rappelons les lois qui régissent la séparation de deux constituants par diffusion gazeuse.

D'après PRESENT et DE BETHUNE [30], le long d'un capillaire cylindrique, les courants numériques G_1 du constituant léger et G_2 du constituant lourd ont pour valeur :

$$G_1 = \frac{8}{3}\frac{1}{\sqrt{2\pi M_2 kT}}\, r \left\{ \frac{a^*}{1+BP}\frac{d(NP)}{dx} + \frac{N\,BP}{1+BP}\frac{dP}{dx} + NAP\frac{dP}{dx} \right\}$$

$$G_2 = \frac{8}{3}\frac{1}{\sqrt{2\pi M_2 kT}}\, r \left\{ \frac{1}{1+BP}\frac{d[(1-N)P]}{dx} + (1-N)\frac{BP}{1+BP}\frac{dP}{dx} + (1-N)AP\frac{dP}{dx} \right\}$$

avec :

$$a^* = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} > 1$$

$$A(N) = \frac{3r}{16\eta}\sqrt{\frac{\pi M_2}{8kT}}$$

$$B(N) = \frac{8}{3}\frac{1}{\sqrt{2\pi kT}}\, r\, \frac{kT}{P\,D_{12}}\, \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}}\, [N\sqrt{M_1} + (1-N)\sqrt{M_2}]$$

où η est le coefficient de viscosité,

D_{12} est le coefficient de diffusion mutuelle,

N est la concentration au point x du capillaire.

Chacun de ces courants est la somme de trois termes dont seul le premier se montre séparatif. Cette composante est prépondérante si $BP \leqslant 1$ c'est-à-dire dans la zone de basses pressions où λ le libre parcours moyen est tel que :

$$\lambda \gg r$$

On définit l'efficacité S de séparation du capillaire comme le rapport de l'enrichissement obtenu en constituant léger à l'enrichissement idéal. Pour un mélange gazeux s'écoulant entre une pression amont P et une pression aval KP on a :

$$S(P, KP) = \frac{\int_{KP}^{P} \exp\{(A+B)\,y + 1/2\,ABy^2\}\,dy}{P\exp\{(A+B)\,P + 1/2\,ABP^2\}}$$

MASSIGNON [31] a proposé une formule approchée pour S :

$$S(P, KP) = 1 - K)\,2^{-\frac{(1-\mu K)P}{P_r}}$$

avec :

$$\mu = 1 \qquad \text{et} \quad P_r = \frac{2\,\text{Log}\,2}{A+B}$$

Dans le cas d'un mélange isotopique les valeurs expérimentales que nous utiliserons sont définies par :

$$S = \frac{1 - \frac{1}{a}}{1 - \frac{1}{a^*}}$$

avec $a = \frac{r_e}{r_t}$ où r_t est le rapport des concentrations entre l'isotope léger et lourd après enrichissement ; r_e est le même rapport avant enrichissement.

Dans le cas d'un mélange quelconque on prendra pour f facteur de séparation :

$$f = \frac{\frac{\nu}{1 - \nu}}{\frac{N}{1 - N}}$$

ν = concentration après diffusion des molécules du constituant qui s'enrichit ;

N = concentration avant diffusion de ces mêmes molécules.

I - SEPARATION DES MELANGES AZOTE-HYDROCARBURES -

WICKE et KALLENBACK [32] expérimentant sur un mélange azote-CO_2 ont été les premiers à mettre en évidence la possibilité d'une séparation en phase adsorbée.

Par le même procédé, KAMMERMEYER [33] et son équipe séparent des mélanges d'hydrocarbures et des azéotropes.

Nous avons pensé séparer un mélange d'hydrocarbures isomères afin d'éliminer l'effet de masse. Nous avons choisi le n- et l'iso-pentane. Notre dispositif expérimental nous astreignant à travailler en présence d'azote, nous avons d'abord étudié les mélanges azote, n- ou iso-pentane.

I.1 - Séparation du mélange azote-n-pentane par diffusion à travers la membrane A.

Nous avons utilisé le séparateur représenté sur la figure 5. Le mélange azote-n-pentane est réalisé dans le gazomètre. Suivant la pression partielle désirée on introduit une quantité plus ou moins grande d'hydrocarbure liquide qui s'évapore. On laisse le mélange s'homogénéiser par agitation thermique pendant 12 heures. On contrôle la valeur de la pression partielle d'hydrocarbure par analyse chromatographique. Chaque point expérimental correspond à une vingtaine d'analyses qui permettent de vérifier la perfection du mélange.

Sur la figure 34 nous avons porté les variations du facteur de séparation f en fonction de la pression relative du n-pentane. Ces mesures ont été effectuées pour une température de la membrane voisine de 30°C.

On constate expérimentalement que les variations du facteur de séparation et de la perméabilité de la vapeur avec la pression relative suivent sensiblement la même loi.

I.2 - Séparation du mélange azote-iso-pentane par diffusion à travers la membrane A.

Nous avons effectué cette séparation dans des conditions identiques à celles du mélanges azote-n-pentane. Sur la figure 34 nous pouvons comparer les valeurs du facteur de séparation avec celles obtenues précédemment. Ce dernier est plus fort dans le cas du n-pentane. Ce résultat était pré visible puisque les courbes de perméabilité de ces deux isomères purs, pris séparemment sont différentes, les plus fortes valeurs de K_T étant obtenues pour le n-pentane.

II - SEPARATION DU MELANGE AZOTE - N-PENTANE - ISO-PENTANE PAR DIFFUSION A TRAVERS LA MEMBRANE A -

Nous avons réalisé des mélanges pour lesquels les pressions partielles des deux hydrocarbures sont aussi voisines que possible. Cet artifice permet de présenter les résultats en fonction

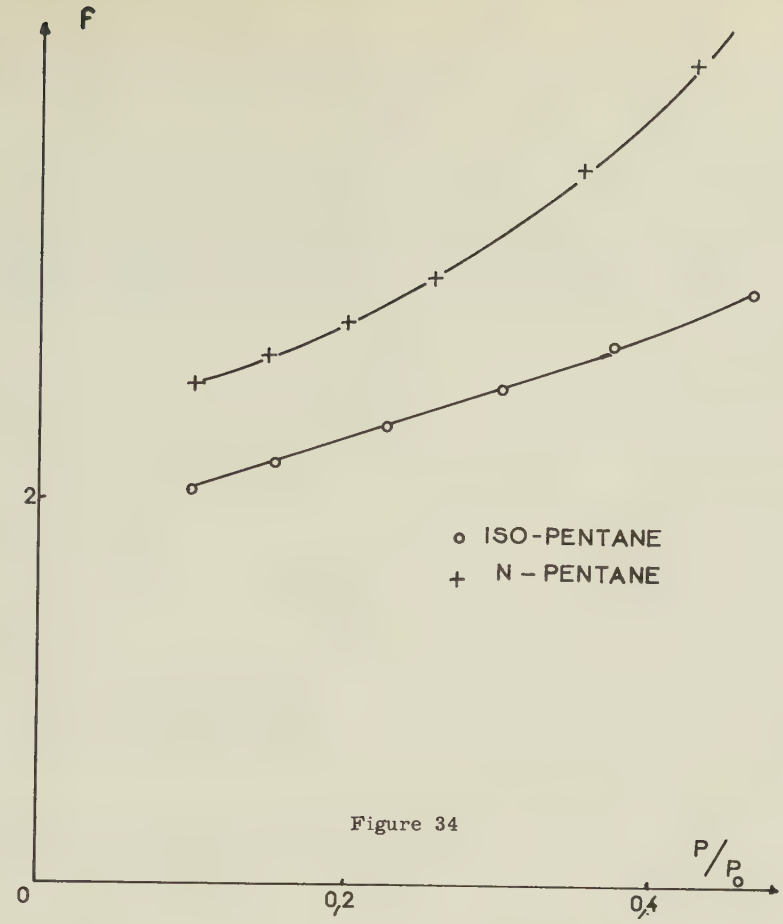


Figure 34

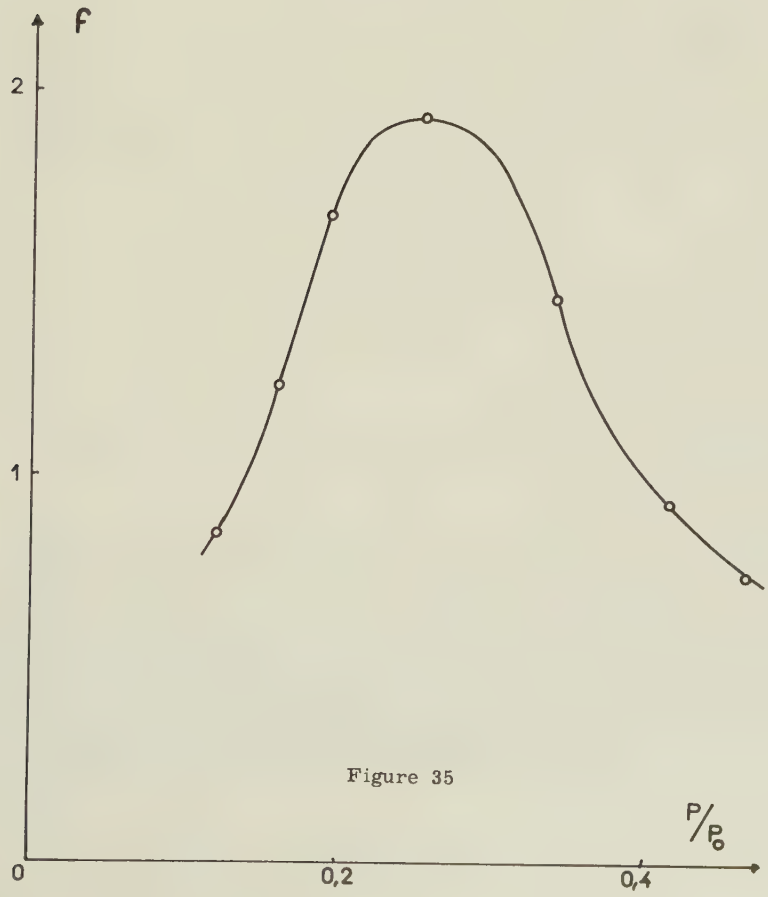


Figure 35

d'une pression relative moyenne dans le cas où les tensions de vapeur de ces deux hydrocarbures sont assez proches.

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 35. Le facteur de séparation passe par un maximum pour $\frac{p}{p_o} = 0,25$ puis décroît assez rapidement. L'enrichissement par diffusion en phase adsorbée serait donc particulièrement important pour des concentrations correspondant à la monocouche. Quand on atteint les conditions d'adsorption multimoléculaire, la participation de la monocouche au flux total n'est plus prédominante et de ce fait les effets séparatifs s'estompent. C'est ce que nous constatons sur cet exemple.

III - ENRICHISSEMENT ISOTOPIQUE DU MELANGE H_2O-DHO PAR DIFFUSION EN PHASE ADSORBEE -

III. 1 - Introduction.

Un certain nombre d'auteurs ont cherché à mettre en évidence la participation de la phase adsorbée à l'effet séparatif des membranes de diffusion gazeuse. HAUL [34] signale une augmentation du facteur de séparation du mélange isotopique 0^{16} 0^{18} - 0^{16} 0^{16} (sur silicagel à la température de l'azote liquide) par rapport à celui calculé pour des gaz permanents. TRAWICK et BERMAN [35] contestent ce résultat qu'ils attribuent à un régime transitoire. Ces mêmes auteurs [35] utilisant les mélanges N^{14} N^{15} - N^{14} N^{14} et A^{36} - A^{40} observent soit un effet nul soit une diminution des facteurs de séparation. Indépendamment des difficultés qui peuvent résulter d'expériences réalisées à basse température, ces essais mettent en oeuvre une différence de pression relative très importante entre les extrémités des capillaires. Le même inconvénient apparait dans les essais de NAUDOT [36] relatifs à H_2O-DHO.

Nous avons entrepris également de réaliser la séparation du mélange H_2O-DHO à travers la membrane d'alumine frittée B, au moyen de deux types d'appareils. L'un (fig. 6) est à circulation par thermosiphon, l'autre (fig. 7) par pompe et piège.

Nous utiliserons l'efficacité de séparation S définie précédemment pour traduire les effets d'enrichissement observés.

Dans ce cas $a^* = \sqrt{\frac{M_{DHO}}{M_{H_2O}}} = 1,11$

L'efficacité de séparation S doit être corrigée dans le cas d'une pression aval non nulle.

$$S = S_{théorique} \left(1 - \frac{P_1}{P_2}\right)$$

P_1 = pression aval

P_2 = pression amont

dans nos essais $\frac{P_1}{P_2} \simeq 0,8$ donc $S = 0,2\ S_{théorique}$.

On verra que la séparation par diffusion gazeuse est faible en regard de la séparation par migration en phase adsorbée.

III. 2 - Méthodes expérimentales.

Nous avons rempli avec de l'eau banale l'évaporateur incorporé au dispositif de circulation par double thermosiphon. En début d'expérience le condenseur est vide. Le débit de circulation du compartiment amont est conditionné par les valeurs des températures des branches verticales. Elles sont choisies de façon à ce que ce débit soit grand par rapport à celui de la membrane. Afin d'éliminer les "effets cinétiques" (régime transitoire) signalés par TRAWICK et BERMAN [35], on effectue des prélèvements que lorsque le régime permanent de diffusion est atteint. Pour se faire on a monté sur l'appareil quatre condenseurs en parallèle. Celui qui a fonctionné pendant les dix premières heures est mis hors circuit ; les mesures effectuées sur les suivants montrent que l'équilibre est alors établi.

La connaissance de la concentration C_1 en molécules isotopiques de l'eau de l'évaporateur, maintenu à température constante T_1, détermine C_2, concentration de la phase vapeur à l'aide de la relation :

$$\frac{C_1}{C_2} = \alpha_T$$

où α_T est le facteur de séparation dû au phénomène d'évaporation. La composition C_2 est supposée constante au cours de la manipulation : en effet, la contenance de l'évaporateur est grande par rapport à la quantité d'eau diffusée.

Dans le dispositif de circulation par pompe et piège de la figure 7, il est tenu compte également d'"effets cinétiques". Les premiers prélèvements ne sont effectués qu'au bout de 10 heures de fonctionnement. La composition de la phase amont est déterminée de la même façon que dans le cas précédent.

On prend comme composition de la phase aval dans les deux dispositifs, celle de l'eau piégée dans les condenseurs.

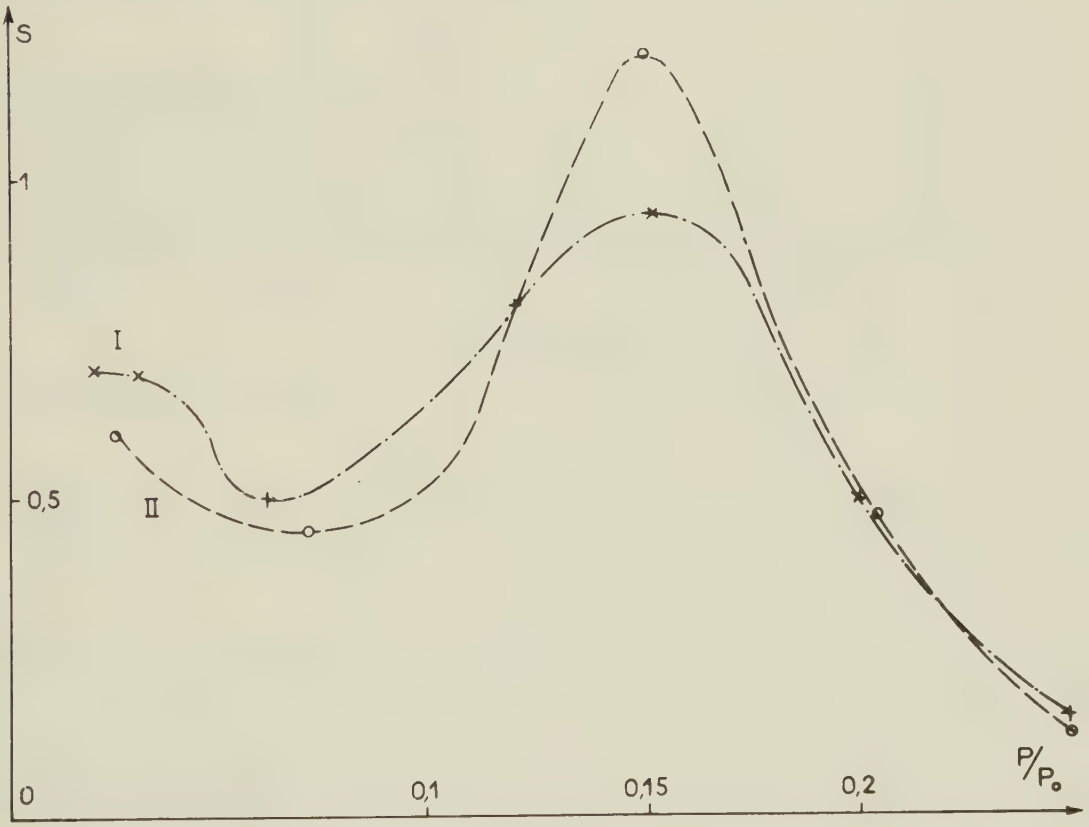


Figure 36

III. 3 - Résultats expérimentaux.

Les courbes I et II de la figure 36 ont été obtenues respectivement au moyen des appareils correspondant aux figures 6 et 7. Les différences de pression de vapeur d'eau entre les deux faces de la membrane sont portées sur le tableau II. Des prélèvements successifs en fonction du temps ont été poursuivis jusqu'à l'obtention d'une composition constante déterminée par spectrométrie de masse. C'est cette dernière qui sert à calculer les valeurs de S portées dans le tableau et sur les graphiques.

Tableau II

T_m °C	P_{amont} mm Hg	P_{aval} mm Hg	P_o mm Hg	$\frac{\bar{p}}{p_o}$	$\Delta\left(\frac{p}{p_o}\right)$ 10^3	$\frac{[D]}{[H]}$ amont	$\frac{[D]}{[H]}$ aval	S
Courbe I								
110	24	20	1100	0,02	3,6	147,0	143,2	0,70
99	24	20	730	0,03	5,5	147,0	143,2	0,70
81	24	20	365	0,06	11,0	147,0	144	0,50
64	24	20	183	0,12	22,0	147,0	142,6	0,86
58	24	20	137	0,16	29,0	147,0	142,4	0,95
54	24	20	110	0,2	36,0	147,0	144,1	0,49
50	24	20	92	0,25	43,5	147,0	145,3	0,20
Courbe II								
95	14,5	10,4	642	0,02	2,9	144,5	142,7	0,60
70	17,6	15,2	233	0,07	10,3	144,5	143,5	0,45
54	16,6	15,4	111	0,15	11,0	144,5	138,9	1,20
46	16,2	15,8	76	0,21	5,2	144,5	143,5	0,45
44	16,1	15,3	64	0,25	12,5	144,5	144,4	0,15

T_m : température moyenne de la membrane

p_o : tension de vapeur correspondant à T_m

$\frac{\bar{p}}{p_o}$: pression relative moyenne

$\Delta\left(\frac{p}{p_o}\right)$: différence de pression relative entre l'amont et l'aval (non corrigée de la différence de température entre les deux faces).

III. 4 - Discussion des résultats.

La courbe de perméabilité K de l'eau à travers la membrane B présente un minimum pour une pression relative correspondant à une monocouche. Dans les mêmes conditions nous observons un maximum accentué de l'efficacité de séparation $\left(S = 1,2 \text{ pour } \frac{p}{p_o} = 0,15\right)$. De plus à un minimum de l'efficacité de séparation $\left(S = 0,5 \text{ pour } \frac{p}{p_o} = 0,06\right)$ correspond le maximum de perméabilité que nous n'avons pas pu expliquer. Pour les pressions relatives supérieures à 0,2 l'efficacité de séparation décroît rapidement et tend vers une valeur voisine de celle prévue par la diffusion des gaz permanents. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus avec le couple n- et iso-pentane.

Aucune des théories avancées jusqu'ici pour tenir compte de l'influence de la phase adsorbée sur la diffusion ne permet de prévoir nos résultats expérimentaux.

ISHIDA et coll. [37] prennent comme équation de diffusion en phase adsorbée celle proposée par HILL dans le cas d'une couche mobile et calculent une efficacité de séparation de 1,2 pour une pression aval nulle.

LASSETTRE [38] [39] tient compte de l'influence de l'adsorption des molécules sur un lit de sphères. Tout en négligeant le phénomène de diffusion, il arrive à une efficacité de séparation voisine de 1,2 avec une pression amont de 7 cm de mercure et une pression aval nulle.

Par analogie avec la séparation par diffusion d'une phase gazeuse tridimensionnelle, on peut admettre l'existence d'une séparation en phase gazeuse bidimensionnelle pour certains domaines de pression relative :

$$\frac{p}{p_o} \simeq 0,05 \qquad \text{et} \quad \frac{p}{p_o} \simeq 0,15$$

Dans ce cas les propriétés thermodynamiques de l'adsorbat aussi bien que la structure superficielle de l'adsorbant, doivent entrer en ligne de compte pour définir un libre parcours moyen moléculaire (40) (41).

III. 5 - Remarques.

Dans les conditions expérimentales correspondant au circulateur par thermosiphon (fig. 6), le volume de chaque condensat prélevé aux fins d'analyse étant faible vis à vis du volume gazeux une correction due l'équilibre liquide-vapeur dans le compartiment aval peut être envisagée.

On désigne par x et y les compositions des phases liquides et vapeurs et par M_D, M_P, M_C les débits massiques de la vapeur qui diffuse à travers la membrane, qui se piège, qui circule.

Le bilan matière entre la membrane et le condenseur s'écrit pour le $j^{ème}$ passage :

$$(M_p x)_j + (M_c y_c)_j = (M_c y_c)_{j-1} + (M_D y_D)_j \tag{1}$$

en sommant pour n passages, il vient :

$$\sum_0^n (M_p x)_j + \sum_0^n (M_c y_c)_j = \sum_0^n (M_c y_c)_{j-1} + \sum_0^n (M_D y_D)_j \tag{2}$$

On suppose $M_D\, y_D$ constant et x_n très peu différent de x_f mesuré en fin d'opération. D'autre part on a : $\frac{x}{y_c} = \alpha$ coefficient d'équilibre liquide-vapeur. (2) se transforme alors en :

$$\sum_0^n (M_p x)_j + \left(\frac{M_c x}{\alpha}\right)_n = \sum_0^n (M_D y_D)_j \tag{3}$$

Le principe de la conservation de la masse impose :

$$\sum_0^n (M_p)_j + (M_c)_n = \sum_0^n (M_D)_j \tag{4}$$

on peut écrire $(M_c)_n = \frac{1}{m} \sum_0^n (M_D)_j$, m étant une constante. Si m est grand, en divisant (3) par $\sum_0^n (M_D)_j$ on obtient :

$$x_f + \frac{x_f}{\alpha m} = y_D$$

avec :

$$\alpha = 1,068$$

Les calculs des débits des circulateurs et de la membrane permettent de déterminer m :

$$m = 12,6 \quad \text{par heure}$$

L'erreur faite sur l'évaluation de y_D en prenant $y_D = x_f$ entraîne donc, pour un prélèvement de quatre heures, une erreur sur S telle que :

$$\frac{\Delta S}{S} = 0,2$$

Ce raisonnement nous permet de corriger la courbe I de la figure 36. Le maximum se confond alors avec celui de la courbe II.

CONCLUSIONS

Les méthodes statiques d'étude de la phase adsorbée ne permettent pas à elles seules de prévoir tous les effets dus à un régime dynamique : perméabilité des solides micro-poreux vis à vis des vapeurs, effets d'enrichissement par écoulement des adsorbats.

Les minima de perméabilité d'un corps poreux vis à vis d'une vapeur condensable pour une pression relative correspondant à une monocouche, trouvent leur explication, à la fois par des considérations hydrodynamiques sur la phase gazeuse, et thermodynamiques sur la phase adsorbée, en termes, soit de réduction de rayon de pore, soit de "solidification" de l'adsorbat.

Les nombreuses possibilités de configurations de la phase adsorbée, particulièrement dans le domaine de pression relative comprise entre 0 et 0,3 environ, excluent pour le moment tout au moins, l'emploi de relations susceptibles de rendre compte de l'ensemble des phénomènes. En particulier, toutes celles qui font intervenir un coefficient de diffusion superficielle, explicité par une formule empirique à nombre restreint de paramètres, paraissent illusoires. En fait, chaque cas relève de l'expérience, et la connaissance du système ne peut progresser qu'en augmentant le nombre et la diversité des investigations.

L'un des buts essentiels de notre étude concernait l'influence de l'écoulement des adsorbats sur l'effet séparatif des membranes de diffusion gazeuse. Le travail expérimental relatif aux hydrocarbures et plus particulièrement aux isomères, manifeste le rôle essentiel de la structure moléculaire sur la mobilité superficielle des molécules. Nous attribuons donc l'enrichissement observé sur le mélange H_2O-DHO, dans des conditions expérimentales où seul l'adsorbat est en cause, à l'intéraction différente molécule-solide, donc à une mobilité spécifique différente des molécules H_2O et DHO. Si l'effet de masse existe, il est probablement d'un ordre de grandeur beaucoup plus faible dans le cas étudié.

BIBLIOGRAPHIE

[1] SAMESHIMA J. - Bull. Chem. Soc. Japan 1 - 5 (1926).

[2] ADZUMI H. - Bull. Chem. Soc. Japan 12-304 (1937).

[3] GILLILAND, BADOUR, ENGEL A-I-Ch-E - Symposium on advances in the Study of adsorption fundamentals. (1961).

[4] KENNARD E.H. - "Kinetic theory of gases" 1st Edition Mc. Graw-Hill Book Company New-York (1938).

[5] HODGINS, FLOOD, DACEY - Can J. Res. B. 24-167 (1946).

[6] TOMLINSON, FLOOD - Can. J. Res. B. 26-38 (1948).

[7] CARMAN - Nature 163 (1949).

[8] RUTZ, KAMMERMEYER - A.E.C.U. 4328.

[9] HAUL R. - Angew. Chem. 10 - 16 (1950).

[10] VICKE, KALLENBACH - Kolloïd. Zeitschr. 97-135 (1941).

[11] BARRER, STRACHAN - Proc. of the Roy. Soc. 231-52 (1955).

[12] GOUNOT P. - Thèse CNAM Paris (1962).

[13] VICKE, VOLMER - Chem. Eng. Sc. (1952).

[14] P. EYRAUD - Thèse Lyon (1963) sous presse.

[15] JONES M. - Trans. Faraday Soc. 47-381 (1951).

[16] RUSSEL J. - Sc. D. Thesis Massach Inst. Of Technal (1955).

[17] HILL T. - J. chem. Phys. 25-730 (1956).

[18] BRUNAUER S., EMMETT P., TELLER E. - J. Amer. Chem. Soc. 48-63 (1938).

[19] PIERCE C. - J. Phys. Chem. 57-149 (1953).

[20] Ch. et Y. EYRAUD - Laboratoire 12-1320 (1955).

[21] SAPET J.C., DANEYROLLE CH., MASSIGNON D. - C.R. Acad. Sc. 252-3386 (1961).

[22] Ch. EYRAUD, J.C. SAPET, Ch. DANEYROLLE - Réunion annuelle de la Société de Chimie-Physique (1962).

[23] HARKINS W. - The physical chemistry of Surfaces films. - Reinhold Publishing Corporation (1952).

[24] DE BOER J. - The dynamical character of adsorption Oxford Clarendon Press (1953).

[25] VOLMER M. - Z. Phys. Chem. 115-253 (1925).

[26] KISELEV A. POSHKUS D. - Izvest Akad. Nauk SSSR Otdel Khim Nauk 1520 (1958).

[27] HILL T. - J. Chem. Phys. 14-441 (1946).

[28] DE BOER J., KRUYER S. - Proc. Kon. Ned. Aka. V. Wet. 55 B 451 (1952).

[29] KEMBALL C., RIDEAL E. - Proc. Roy. Soc. A 187 53 (1946).

[30] PRESENT R., DE BETHUNE J. - Phys. Rev. 75-1050 - (1949).

[31] MASSIGNON D. - Proceedings of the International Symposium on isotopes separation North-Holland Publishing Company p. 526 (1958).

[32] VICKE, KALLENBACH - Kolloïd Zeitschr. 97-135 (1941).

[33] RUTZ, KAMMERMEYER - A-E-C-U K 4328.

[34] HAUL R. - Naturewissenschaften 41-255 (1954).

[35] TRAWICK W., BERMAN A. - A-E-C-U K 1236.

[36] NAUDOT C. - C.E.A. CEN Saclay Note de travail ESU 494 (1960).

[37] ISHIDA K., SHIMOKAWA J., YAMAMOTO Y. - Trans. Faraday Soc. 57-2018 (1961).

[38] LASSETTRE E. - A-E-C-U K 1221.

[39] LASSETTRE E. - A-E-C-U K 1258.

[40] MAIDANICK G. - Trans. Faraday Soc. 56-118 (1960).

[41] CARMAN P. - Ecoulement des gaz à travers les milieux poreux (édition française) Bibliothèque des Sciences et techniques nucléaires p. 126 (1962).

[42] YOUNG D.M. CROWELL. A.D. - Physical adsorption of gases - Butterworths scientific publitions London 1962.

[43] ORR. W. - Proc. Roy. Soc. A. 173, 348, (1939).

[44] GREGG. S.J. - Proceedings of the second congress on surface activity-Butterworths scientific publications London Vol. II P. 102 - 1957.

[45] KISELEV - Russ. J. of Physic. Chem. 35. 2 - 111 (1961).

[46] GRAHAM. D.M. - J. Phys. Chem. 57 - 665 (1953).

[47] BERING. B.P. SERPINSKII. V.V. - Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 79. 273 - (1951).

[48] MITCHELL. J.S. - Trans. Faraday. Soc. 31. 980 - (1935).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	7
INTRODUCTION	9
I - Ecoulement d'une phase gazeuse dans un corps poreux	9
I. 1 - Cas d'un capillaire unique	9
I. 2 - Association de capillaires qualconques	9
I. 3 - Diffusion sous l'effet d'un gradient thermique	10
II - Ecoulement d'une vapeur	10
II. 1 - Régime permanent	10
II. 2 - Régime non permanent	10
II. 3 - Equations proposées	10
II. 4 - Orientation de notre étude	11
CHAPITRE I - TECHNIQUES ET APPAREILLAGES	13
I - Etude texturale des corps poreux	13
I. 1 - Détermination du rayon de pore moyen par perméamétrie à l'azote	13
I. 2 - Détermination de la surface spécifique et de la répartition de rayons de pores du matériau	13
I. 3 - Microscope électronique	15
II - Etude du phénomène d'adsorption	15
II. 1 - Description de l'appareil	16
a) production du vide	16
b) atmosphère conditionnée	16
II. 2 - Utilisation	16
III - Etude du phénomène de diffusion	16
IV - Séparateurs et analysateurs	17
IV. 1 - Pression de fonctionnement supérieure à la pression atmosphérique	17
IV. 2 - Pression de fonctionnement égale à la pression atmosphérique	17
IV. 3 - Pression de fonctionnement inférieure à la pression atmosphérique	18
V - Matières premières utilisées	20
CHAPITRE II - ETUDE DE L'ADSORPTION	21
I - Propriétés texturales des membranes	22
I. 1 - Caractéristiques de la membrane A	22
I. 2 - Caractéristiques de la membrane B	22
II - Thermodynamique des phases bidimensionnelles	22
II. 1 - Equations d'état des films adsorbés	22

Pages

II.2 - Equations des isothermes 24
II.3 - Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption 26

III - Adsorption du n-butane..... 26

III.1 - Adsorption du n-butane sur l'alumine A 26
III.2 - Adsorption du n-butane sur l'alumine B 28

IV - Adsorption du n-pentane 28

IV.1 - Adsorption du n-pentane sur l'alumine A 28
IV.2 - Adsorption du n-pentane sur l'alumine B 28

V - Adsorption de l'iso-pentane 31

V.1 - Adsorption de l'iso-pentane sur l'alumine A 31
V.2 - Adsorption de l'iso-pentane sur l'alumine B 31

VI - Adsorption de l'eau sur l'alumine B..... 31

VII - Conclusions 34

CHAPITRE III - ETUDE DE LA DIFFUSION 39

I - Diffusion du n-butane..... 39

I.1 - Diffusion du n-butane à travers l'alumine A 39
I.2 - Diffusion du n-butane à travers l'alumine B..... 40

II - Diffusion du n-pentane 40

II.1 - Diffusion du n-pentane à travers l'alumine A 40
II.2 - Diffusion du n-pentane à travers l'alumine B..... 43

III - Diffusion de l'iso-pentane 43

III.1 - Diffusion de l'iso-pentane à travers l'alumine A 43
III.2 - Diffusion de l'iso-pentane à travers l'alumine B 45

IV - Diffusion de l'eau à travers l'alumine B 45

V - Conclusions..... 46

CHAPITRE IV - ETUDE DE LA SEPARATION..... 47

I - Séparation des mélanges azote-hydrocarbures 48

I.1 - Séparation des mélanges azote - n-pentane 48
I.2 - Séparation des mélanges azote - iso-pentane 48

II - Séparation du mélange Azote - n-pentane - iso-pentane 48

III - Enrichissement isotopique du mélange H_2O-DHO..... 50

III.1 - Introduction 50
III.2 - Méthodes expérimentales..... 50
III.3 - Résultats expérimentaux 51
III.4 - Discussion des résultats 52
III.5 - Remarques 53

CONCLUSIONS 55

BIBLIOGRAPHIE 57

TABLE DES MATIERES..... 59

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES CARBURANTS SOLIDES POUR FUSEES

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Vu :
Les Membres du Jury,
MM. Ch. EYRAUD
S. TEICHNER
R. COHEN-ADAD
C. FREJACQUES

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 19 Novembre 1962
Le Recteur,
Président du Conseil de
l'Université,
P. LOUIS

IMP. LOUIS-JEAN – GAP

Dépôt Légal n° 249– 1962